

LEHRBUCH

DER

KOHLENSTOFFVERBINDUNGEN

ODER DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

LEHRBUCH

DER

KOHLENSTOFFVERBINDUNGEN

ODER DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

CARL SCHORLEMMER.

ZUGLEICH ALS ZWEITER BAND

VON

ROSCOE'S KURZEM LEHRBUCH DER CHEMIE.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1 8 7 1.



VORREDE.

Mein Bestreben bei der Abfassung des vorliegenden Lehrbuches war eine gedrängte aber möglichst vollständige Darstellung der Chemie der Kohlenstoffverbindungen zu geben. Ich habe dabei, nur in mehr ausführlicher Weise, den Gang befolgt, den ich bei meinen Vorlesungen über organische Chemie bewährt gefunden habe. Da das Buch hauptsächlich für Anfänger bestimmt ist, so konnten ältere Anschauungen nicht berücksichtigt werden; und ich hoffe, dass es mir gelungen ist, die Richtung zu vertreten, welche heute von der Mehrzahl der Chemiker verfolgt wird. Von der fast unendlichen Anzahl von Kohlenstoffverbindungen habe ich nur solche aufgenommen, welche entweder von theoretischem Interesse sind oder die für den Mediciner, Pharmaceuten oder Techniker Wichtigkeit haben. Bei der wunderbar raschen Entwicklung dieses Theiles der

Chemie ist die Bearbeitung eines solchen Buches gerade keine leichte Aufgabe und es kann mir nur erwünscht sein, von competenter Seite auf etwaige Fehler und Mängel aufmerksam gemacht zu werden.

Owens College,

Manchester im December 1871.

Carl Schorlemmer.

INHALT.

CHEMIE
der
KOHLENSTOFFVERBINDUNGEN.

EINLEITUNG.

Der Kohlenstoff ist ein in der Natur sehr verbreitetes Element. In reinem Zustande kommt er in zwei allotropischen Zuständen, als Diamant und als Graphit, vor; mit Sauerstoff verbunden bildet er das Kohlendioxid, CO_2, welches einen geringen, aber normalen und wichtigen Bestandtheil der Atmosphäre ausmacht; kohlensaure Salze oder Carbonate kommen in allen geologischen Formationen vor, oft in mächtigen Schichten, wie Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat, aus denen häufig ganze Gebirgszüge bestehen.

Viel zahlreicher und mannigfaltiger sind die Kohlenstoffverbindungen, welche im Pflanzen- und Thierkörper vorkommen; der Kohlenstoff ist der wichtigste und charakteristischste Bestandtheil aller Organismen. Wird irgend ein organisirtes Gebilde bei Luftabschluss zum Glühen erhitzt, so bleibt Kohlenstoff in Form von amorpher und poröser Kohle zurück. Die Thier- und Pflanzenstoffe sind vorzugsweise das Material, um andere Kohlenstoffverbindungen darzustellen. Die Anzahl derselben ist ausserordentlich gross, grösser als die der Verbindungen aller anderen Elemente zusammengenommen, und dieselbe vermehrt sich noch täglich durch neuentdeckte. Die meisten, namentlich die natürlich vorkommenden, enthal-

ten nur wenige Elemente; die meisten bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; in vielen kommt auch noch Stickstoff vor; manche sind nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zusammengesetzt, und ferner giebt es solche, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen.

Die Substanzen, welche den Thier- und Pflanzenkörper zusammensetzen sowohl, als die meisten Verbindungen, welche man durch chemische Veränderung daraus darstellen kann, besitzen gewisse Eigenthümlichkeiten; sie unterscheiden sich in verschiedener Beziehung von den Mineralkörpern. Man glaubte früher, dass dies davon herrühre, dass sie durch den Lebensprocess gebildet werden; man nahm an, dass ein wesentlicher Unterschied bestehe zwischen organischen und unorganischen Substanzen und theilte demnach die Chemie in unorganische und organische Chemie. So fand man, dass, während Mineralsubstanzen sich ebensoleicht in ihre Elemente zerlegen, als auch wieder daraus aufbauen lassen, die Synthese organischer Substanzen mit Schwierigkeiten umringt, welche zu einer Zeit so unüberwindlich schienen, dass man zu der Annahme geführt wurde, dass die Elemente in der lebenden Natur ganz anderen Gesetzen gehorchten, als in der todten; dass man die durch den Lebensprocess erzeugten Verbindungen wohl in andere organische Körper umwandeln, aber solche nicht aus den Elementen darstellen könne.

Die weitere Entwicklung der Chemie zeigte, dass eine solche Ansicht irrthümlich war; man erlangte eine nähere Erkenntniss der organischen Substanzen und fand Methoden, auch im Organismus erzeugte Verbindungen durch Synthese hervorzubringen.

Gewisse organische Substanzen unterscheiden sich allerdings wesentlich durch ihre Structur von allen anderen Körpern; man nennt dieselben organisirt. Die einfache Zelle, der Keim des lebenden Organismus, zeigt diese organisirte Structur, welche ein Product des Lebensprocesses ist und nicht künstlich erzeugt werden kann. Krystallisirte und flüssige organische Verbindungen dagegen sind schon in so grosser Menge durch einfache Synthesen dargestellt worden, dass es keinem Zweifel unterliegt, dass alle solche künstlich sich erhalten lassen.

Wir sind also jetzt zu der Ueberzeugung gelangt, dass dieselben chemischen Gesetze die lebende, wie die leblose Natur beherrschen. Das besondere Verhalten, welches die im leben-

den Organismus gebildeten Verbindungen charakterisirt, beruht darauf, dass sie Kohlenstoffverbindungen sind und die Ursache muss daher in der chemischen Natur des Kohlenstoffs selbst liegen. Um dieselbe zu erkennen, ist es nöthig, die chemischen Eigenschaften dieses Elementes näher zu betrachten und mit denen der anderen Elemente zu vergleichen.

Werthigkeit der Elemente.

Chemische Natur des Kohlenstoffs.

Wenn die einfachen Körper zu chemischen Verbindungen zusammentreten, so vereinigen sie sich im Verhältniss ihrer Verbindungsgewichte oder einfacher Multiplen derselben. Zur Erklärung dieser Thatsache hat man die Hypothese aufgestellt, dass die Materie aus sehr kleinen Theilchen bestehe, welche chemisch untheilbar sind und desshalb chemische Atome genannt werden. Von diesen Atomen giebt es so viele Arten, als es Elemente giebt. Die einfachen Körper bestehen aus gleichartigen Atomen, von denen ein jedes dasselbe Gewicht hat; aber die verschiedenen Elemente sind verschieden schwer, und das Verhältniss zwischen diesen Gewichten wird durch die Verbindungsgewichte der Elemente ausgedrückt, welche deshalb auch Atomgewichte genannt werden. Durch Zusammenlagerung von zwei oder mehr ungleichartigen Atomen entstehen die chemischen Verbindungen. Das kleinste Theilchen einer Verbindung muss hiernach aus einer Gruppe von Atomen bestehen, welche nur chemisch, aber nicht mechanisch theilbar ist und welche man mit dem Namen Molecül bezeichnet.

Auch das kleinste Theilchen eines Elementes im freien Zustande ist ein solches Molecül oder eine nur chemisch theilbare Atomgruppe. Als Einheit für die Atomgewichte dient der Wasserstoff; sein Molecül besteht aus zwei Atomen; dasselbe Element dient ferner als Einheit für die Dichte der Gase und Dämpfe. Es hat sich nun gezeigt, dass die Dichte jeder Verbindung im gasförmigen Zustande halb so gross, als das Mole-

culargewicht ist; folglich ist in gleichen Raumtheilen verschiedener Gase immer eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten, oder die Molecüle nehmen im gasförmigen Zustande denselben Raum ein wie zwei Gewichtstheile Wasserstoff.

Bei chemischen Vorgängen wirken immer Molecüle auf einander ein, und die vor sich gehende Veränderung beruht darauf, dass Atome verschiedener Gruppen ihre Plätze wechseln. Ein solcher Austausch findet aber nicht, wie man früher annahm, immer Atom für Atom statt, sondern häufig ersetzt ein Atom eines gewissen Elementes zwei, drei oder mehr Atome eines anderen. Die Atome verschiedener Elemente besitzen also eine verschiedene Werthigkeit.

Unter allen einfachen Körpern zeichnet sich der Wasserstoff durch die Einfachheit seiner Verbindungen aus; es ist daher dieses Element sehr geeignet, um die Werthigkeit eines Elementes festzustellen. Die einfachen Körper, welche mit Wasserstoff flüchtige Verbindungen bilden, können nach ihrer Werthigkeit in vier Gruppen geordnet werden:

Wasserstoff



Chlorwasserstoff



Bromwasserstoff



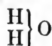
Jodwasserstoff



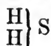
Fluorwasserstoff



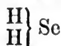
Wasser



Schwefelwasserstoff



Selenwasserstoff



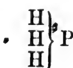
Tellurwasserstoff



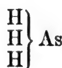
Ammoniak



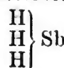
Phosphorwasserstoff



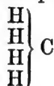
Arsenwasserstoff



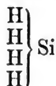
Antimonwasserstoff



Sumpfgas



Siliciumwasserstoff



Das Molecül der Verbindungen in der ersten Gruppe enthält ein Atom Wasserstoff verbunden mit einem Atome eines anderen Elementes; die Elemente der zweiten Gruppe vereinigen sich mit zwei Atomen Wasserstoff zu einem Molecül; in

der dritten Gruppe erfordert jedes Element 3, und in der vierten 4 Atome Wasserstoff, um ein Molecül zu bilden. Dieselben Beziehungen finden statt, wenn diese einfachen Körper sich mit Chlor oder einem anderen Elemente der ersten Gruppe verbinden:

Chlormonoxid $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O$ Unterchlorige Säure $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O$ Unterbromige Säure $\left.\begin{matrix}Br\\H\end{matrix}\right\}O$

Phosphortrichlorid $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}P$ Arsentrichlorid $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}As$ Arsentrijodid $\left.\begin{matrix}J\\J\\J\end{matrix}\right\}As$

Kohlentetrachlorid $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}C$ Methylchlorid $\left.\begin{matrix}Cl\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$ Siliciumchlorid $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Si$

Elemente, welche sich nicht mit Wasserstoff vereinigen, lassen sich in ebensolche Gruppen ordnen, indem man ihre Verbindungen mit Chlor oder den anderen Elementen der ersten Gruppe mit einander vergleicht:

Kaliumchlorid $\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$ Natriumjodid $\left.\begin{matrix}Na\\J\end{matrix}\right\}$ Silberbromid $\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}$

Calciumchlorid $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Ca$ Zinkchlorid $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Zn$ Magnesiumbromid $\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}Mg$

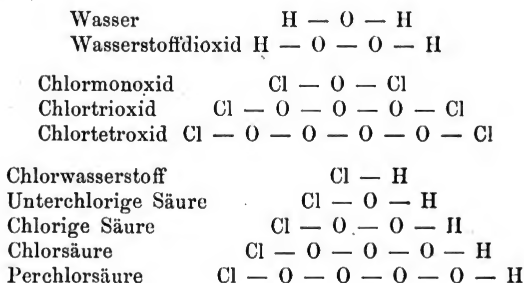
Borchlorid $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Bo$ Wismuthchlorid $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Bi$

Zinnchlorid $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Sn$ Platinchlorid $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Pt$

Die Elemente lassen sich also in verschiedene Gruppen bringen; die der ersten Gruppe vereinigen sich mit Wasserstoff Atom für Atom; jedes besitzt nur eine Verbindungseinheit oder ist einwerthig. Die zur zweiten Gruppe gehörigen Ele-

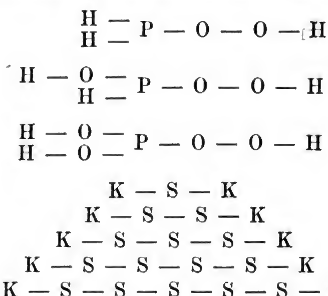
mente sind zweiwerthig; jedes Atom hat zwei Verbindungseinheiten und bedarf zur Sättigung zwei Atome eines einwerthigen Elementes. Die Elemente der Stickstoffgruppe und Bor sind dreiwerthig, und Kohlenstoff, Silicium, Zinn und Platin sind vierwerthige Elemente. Man bezeichnet diese verschiedene Werthigkeit der Atome auch häufig mit dem Namen Atomigkeit und nennt die einwerthigen Elemente einatomige, die zweiwerthigen zweiatomige u. s. w.

Einwerthige Elemente bilden unter sich nur wenige und einfache Verbindungen; mehrwerthige Elemente können mit einem oder mit zwei anderen Elementen sich in verschiedenen Verhältnissen vereinigen. Chlor bildet nur eine Verbindung mit Wasserstoff, Sauerstoff dagegen zwei; Sauerstoff kann sich mit Chlor in drei verschiedenen Verhältnissen vereinigen und mit Chlor und Wasserstoff sogar 5 Verbindungen erzeugen. Im Chlorwasserstoff ist die Verbindungseinheit des Wasserstoffs mit der des Chlors gesättigt; verbindet sich aber ein Atom Sauerstoff mit einem Atome Wasserstoff oder mit einem Atome Chlor, so bleibt in dem ersteren noch eine Verbindungseinheit ungesättigt, welche sich nicht nur mit Wasserstoff oder Chlor vereinigen kann, sondern auch wieder mit Sauerstoff; es ist dann wieder eine freie Verbindungseinheit vorhanden, die mit einem weiteren Sauerstoffatom wieder kein geschlossenes Molecül geben kann, sondern es muss zuletzt, um ein solches zu bilden, noch ein einwerthiges Element hinzutreten. Die folgenden graphischen Formeln werden dies verdeutlichen:



Wasser	H — O — H
Wasserstoffdioxid	H — O — O — H
Chlormonoxid	Cl — O — Cl
Chlortrioxid	Cl — O — O — O — Cl
Chlortetroxid	Cl — O — O — O — O — Cl
Chlorwasserstoff	Cl — H
Unterchlorige Säure	Cl — O — H
Chlorige Säure	Cl — O — O — H
Chlorsäure	Cl — O — O — O — H
Perchlorsäure	Cl — O — O — O — O — H

Auf ähnliche Weise entstehen die Säuren des Phosphors, die Sulfide des Kaliums u. s. w.



Mehrwerthige Elemente haben also die Eigenschaft, sich mit sich selbst zu verbinden; für den vierwerthigen Kohlenstoff ist es nun höchst charakteristisch, dass dieses Vermögen der Atome, sich gegenseitig durch einen Theil ihrer Verbindungseinheiten zu sättigen, bei diesem Elemente im höchsten Grade ausgebildet ist; eine sehr grosse Anzahl von Kohlenstoffatomen können sich zu Gruppen vereinigen, welche sich wie ein chemisches Ganze verhalten.

Der Kohlenstoff besitzt aber noch eine andere Eigenthümlichkeit, durch welche er sich von allen anderen Elementen unterscheidet; alle freie Verbindungseinheit einer solchen Atomgruppe können durch Wasserstoff gesättigt sein.

Während viele einfachen Körper, wie die Mehrzahl der Metalle, sich gar nicht mit Wasserstoff vereinigen und die Nichtmetalle gewöhnlich nur eine, höchstens zwei Verbindungen mit Wasserstoff bilden, ist die Anzahl der Kohlenwasserstoffe eine sehr grosse. Die Kohlenwasserstoffe sind die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs; ihre nähere Kenntniss ist von der grössten Wichtigkeit für die Theorie der Kohlenstoffverbindungen, da alle anderen sich aus denselben dadurch ableiten, dass Wasserstoff durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzt ist. In der Mehrzahl der natürlich vorkommenden ist ein Theil des Wasserstoffs durch Sauerstoff oder die einwerthige Gruppe Hydroxyl, HO, vertreten; in anderen durch Stickstoff oder durch die Gruppe NH_2. Künstlich lassen sich alle anderen Elemente in Kohlenstoffverbindungen einführen; aber nur in wenigen Fällen kann aller Wasserstoff sub-

stituirt werden. Man kennt z. B. viel weniger Chlorkohlenstoffe, als Kohlenwasserstoffe; mit Sauerstoff allein geht Kohlenstoff nur zwei Verbindungen ein, Kohlenoxid, CO, und Kohlendioxid, CO_2, und mit Stickstoff allein bildet er nur eine Verbindung, das Cyangas, C_2N_2. Es folgt hieraus, dass die grosse Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen auch Wasserstoff enthält; in denselben ist fast immer noch ein Rest des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes enthalten. Man kann daher den Theil der Chemie, welcher gewöhnlich als organische Chemie bezeichnet wird, definiren als: Die Chemie der Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate.

Constitution der Kohlenstoffverbindungen.

Kohlenstoff ist ein vierwerthiges Element; seine einfachste Verbindung ist das Sumpfgas oder Methan, CH_4; die vier Wasserstoffatome dieses Kohlenwasserstoffes können eines nach dem anderen durch andere Elemente ersetzt werden; substituirt man sie durch das einwerthige Chlor, so erhält man die folgenden Verbindungen:

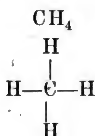
Sumpfgas	Methylchlorid	Methylenchlorid	Chloroform	Chlorkohlenstoff
CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4

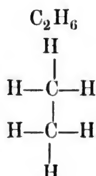
Die vier Verbindungseinheiten des Kohlenstoffatoms können auch gesättigt werden durch zwei zweiwerthige Elemente oder durch ein dreiwerthiges und ein einwerthiges:

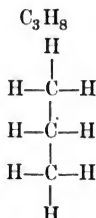
Kohlendioxid	Kohlendisulfid	Blausäure
CO_2	CS_2	CNH

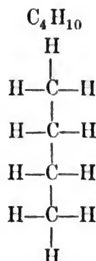
Wenn sich zwei Kohlenstoffatome mit einander verbinden, so ist der einfachste Fall der, dass eine Verbindungseinheit des einen Atoms sich mit einer des zweiten vereinigt; es bildet sich so eine aus zwei Kohlenstoffatomen bestehende Gruppe, welche sechswerthig ist und welche mit Wasserstoff gesättigt den Kohlenwasserstoff, C_2H_6, giebt. Treten auf dieselbe Weise drei Atome Kohlenstoff zusammen, so binden sich von den darin enthaltenen zwölf Verbindungseinheiten vier gegenseitig; C_3 ist demnach achtwerthig und bildet mit Wasserstoff die Verbindung C_3H_8. Vereinigt sich mit der Gruppe C_3 ein viertes

Kohlenstoffatom mit einer Verbindungseinheit, so bleiben zehn Verbindungseinheiten ungesättigt, welche mit Wasserstoff verbunden den Kohlenwasserstoff, C_4H_{10}, geben. Die Constitution dieser Verbindungen wird durch die folgenden aufgelösten Formeln verdeutlicht:









Man kennt eine sehr grosse Anzahl von Kohlenwasserstoffen, in welchen die Kohlenstoffatome auf diese Art verbunden sind; dieselben bilden eine fortlaufende Reihe, in welcher jedes Glied sich von dem vorhergehenden durch einen Mehrgehalt von CH_2 unterscheidet und welche die allgemeine Formel C_nH_{2n+2} hat:

CH_4	Methan
C_2H_6	Aethan
C_3H_8	Propan
C_4H_{10}	Butan
C_5H_{12}	Pentan
C_6H_{14}	Hexan u. s. w.

Mit dieser Reihe laufen einige andere Reihen parallel, welche weniger Wasserstoff enthalten; durch Austritt von 2 Atomen Wasserstoff entsteht die Reihe C_nH_{2n} und wenn 4 Atome Wasserstoff weggenommen werden, erhält man die Reihe C_nH_{2n-2}:

C_nH_{2n}		C_nH_{2n-2}	
C_2H_4	Aethylen	C_2H_2	Acetylen
C_3H_6	Propylen	C_3H_4	Allylen
C_4H_8	Butylen	C_4H_6	Crotonylen
C_5H_{10}	Amylen	C_5H_8	Valerylen
C_6H_{12}	Hexylen	C_6H_{10}	Hexoylen
u. s. w.		u. s. w.	

In diesen Gruppen müssen die Kohlenstoffatome, von welchen Wasserstoff weggenommen wurde, sich mit den freien Verbindungseinheiten vereinigt haben:

Aethylen  Acetylen  Propylen 

In einem jeden Kohlenwasserstoff lassen sich, wie im Sumpfgas, ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzen und ein jeder bildet so den Ausgangspunkt für eine Reihe von Verbindungen, welche alle dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten. Der einfachste Fall ist, dass ein Atom Wasserstoff ersetzt wird, alle so erhaltenen Verbindungen enthalten eine gemeinschaftliche Atomgruppe, welche ein Atom Wasserstoff weniger enthält, als der ursprüngliche Kohlenwasserstoff und die man als ein *einwerthiges Radical* betrachten kann, deren Wasserstoffverbindung der Kohlenwasserstoff selbst ist. Lässt man z. B. Chlor auf die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe einwirken, so entsteht Chlorwasserstoff und der austretende Wasserstoff wird durch Chlor ersetzt. Man erhält so die folgende Reihe von Chloriden einwerthiger Radicale:

CH_3Cl Methylchlorid
C_2H_5Cl Aethylchlorid
C_3H_7Cl Propylchlorid
C_4H_9Cl Butylchlorid
$C_5H_{11}Cl$ Amylchlorid
$C_6H_{13}Cl$ Hexylchlorid u. s. w.

Statt Chlor können auch Brom oder Jod den Wasserstoff substituiren, wodurch Reihen von Bromiden oder Jodiden entstehen. Der zweiwerthige Sauerstoff oder der dreiwerthige Stickstoff können nicht *ein* Atom Wasserstoff vertreten, wohl aber die einwerthigen Gruppen OH und NH_2. Im ersteren Falle entstehen eine Reihe wichtiger Verbindungen, welche Alkohole genannt werden und die als Hydroxide kohlenstoffhaltiger Radicale aufzufassen sind. Durch Eintritt von NH_2 an die Stelle eines Atoms Wasserstoff erhält man zusammengesetzte Ammoniake oder Amine. Wie die Kohlenwasserstoffe, die Chloride u. s. w., bilden dieselben ebenfalls Reihen, in

welchen ein jedes Glied CH_2 mehr enthält, als das vorhergehende und welche man homologe Reihen nennt. Verbindungen sind homolog, welche bei analoger Constitution sich in ihrer Zusammensetzung um CH_2 oder ein Multiplum davon unterscheiden:

Homologe Reihe der Alkohole		Reihe der Amine	
$C\,H_3\,OH$	Methylalkohol	$C\,H_3\,NH_2$	Methylamin
$C_2H_5\,OH$	Aethylalkohol	$C_2H_5\,NH_2$	Aethylamin
$C_3H_7\,OH$	Propylalkohol	$C_3H_7\,NH_2$	Propylamin
$C_4H_9\,OH$	Butylalkohol	$C_4H_9\,NH_2$	Butylamin
$C_5H_{11}OH$	Amylalkohol	$C_5H_{11}NH_2$	Amylamin
$C_6H_{13}OH$	Hexylalkohol	$C_6H_{13}NH_2$	Hexylamin

Der Sauerstoff in den Alkoholen kann vertreten werden durch andere zweiwerthige Elemente, wie Schwefel u. s. w., und an die Stelle des Stickstoffs in den Aminen lassen sich die anderen Elemente der Stickstoffgruppe, Phosphor, Arsen u. s. w., einführen.

In den Alkoholen lassen sich leicht zwei Wasserstoffatome durch ein Atom Sauerstoff ersetzen, wodurch einbasische Säuren entstehen:

$C\,OH\;\;OH$	Ameisensäure
$C_2OH_3\,OH$	Essigsäure
$C_3OH_5\,OH$	Propionsäure
$C_4OH_7\,OH$	Buttersäure
$C_5OH_9\,OH$	Valeriansäure
$C_6OH_{11}OH$	Capronsäure

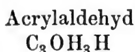
Diese Säuren enthalten ebenfalls die Gruppe Hydroxyl, verbunden mit einem sauerstoffhaltigen Radicale, welches, wie die Alkoholradicale, eine grosse Zahl von Verbindungen bilden kann:

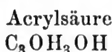
Acetaldehyd	Acetylchlorid	Essigsäure	Acetamid
C_2OH_3H	C_2OH_3Cl	C_2OH_3OH	$C_2OH_3NH_2$

Kaliumacetat	Thiacetsäure
C_2OH_3OK	C_2OH_3SH u. s. w.

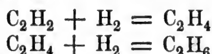
Aehnliche Verbindungen wie diese, leiten sich aus den Kohlenwasserstoffen der Aethylen- und Acetylenreihe ab, wie:

Propylen	Allylchlorid	Allylalkohol	Allylamin
C_3H_6	C_3H_5Cl	C_3H_5OH	$C_3H_5NH_2$

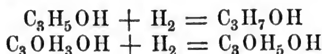

Acrylaldehyd
C_3OH_3H


Acrylsäure
C_3OH_3OH

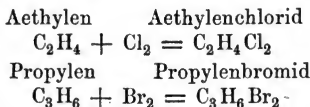
Alle Körper, in welchen ein Theil der Kohlenstoffatome mit einander durch mehr als eine Verbindungseinheit vereinigt sind, haben die charakteristische Eigenschaft gemeinsam, dass sie sich leicht in Verbindungen überführen lassen, in denen die Kohlenstoffatome nur einfach gebunden sind. So vereinigt sich Acetylen mit Wasserstoff zu Aethylen, welches durch weitere Aufnahme von Wasserstoff in Aethylwasserstoff übergeht:


$$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$$
$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$$

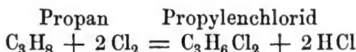
Die Verbindungen, welche sich vom einwerthigen Radical Allyl ableiten, werden durch dieselbe Reaction in Propylverbindungen verwandelt:


$$C_3H_5OH + H_2 = C_3H_7OH$$
$$C_3OH_3OH + H_2 = C_3OH_5OH$$

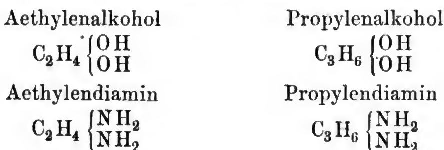
Noch leichter als mit Wasserstoff vereinigen sich diese Körper mit den Elementen der Chlorgruppe:


Aethylen Aethylenchlorid
$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2$$
Propylen Propylenbromid
$$C_3H_6 + Br_2 = C_3H_6Br_2$$

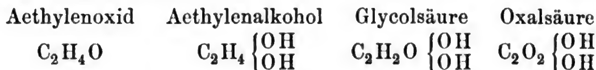
Die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe zeigen demnach das Verhalten von zweiwerthigen Radicalen; die Chloride u. s. w. derselben können natürlich auch erhalten werden dadurch, dass man in den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe zwei Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzt:


Propan Propylenchlorid
$$C_3H_8 + 2\,Cl_2 = C_3H_6Cl_2 + 2\,HCl$$

In diesen Chloriden kann, wie bei denen der einwerthigen Radicale, das Chlor durch andere Elemente oder Radicale ersetzt werden, wodurch Alkohole, Amine u. s. w. entstehen:


Aethylenalkohol
$$C_2H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$
Propylenalkohol
$$C_3H_6\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$
Aethylendiamin
$$C_2H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$$
Propylendiamin
$$C_3H_6\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$$

Substituirt man das Chlor durch den zweiwerthigen Sauerstoff, so bilden sich Oxide dieser Radicale; ersetzt der Sauerstoff in den zweiwerthigen Alkoholen Wasserstoff im Radical, so entstehen Verbindungen sauerstoffhaltiger Radicale, welche starke Säuren sind:

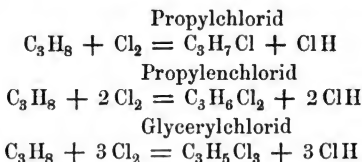


Aethylenoxid	Aethylenalkohol	Glycolsäure	Oxalsäure
C_2H_4O	$C_2H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$C_2H_2O\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$C_2O_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$

Die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe können sich mit einem oder zwei Molecülen Chlor verbinden und so als zweiwerthige und als vierwerthige Radicale auftreten.

In anderen Verbindungen hat man dreiwerthige, fünfwerthige, sechswerthige und mehrwerthige Radicale anzunehmen. Das Glycerin, $C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$, ist der Alkohol des dreiwerthigen Radicals Glyceryl, C_3H_5, welches drei Atome Wasserstoff weniger enthält als der Propylwasserstoff und das sich von dem gleich zusammengesetzten Radical Allyl dadurch unterscheidet, dass von den zwölf Verbindungseinheiten der Gruppe C_3 sich vier mit einander vereinigt haben, im Allyl aber sechs.

Propyl-, Allyl-, Propylen- und Glycerylverbindungen stehen in inniger Beziehung zu einander und können leicht in einander übergeführt werden. Wenn Chlor auf Propylwasserstoff einwirkt, so hat man die folgenden Reactionen:



Propylchlorid

$$C_3H_8 + Cl_2 = C_3H_7Cl + ClH$$

Propylenchlorid

$$C_3H_8 + 2\,Cl_2 = C_3H_6Cl_2 + 2\,ClH$$

Glycerylchlorid

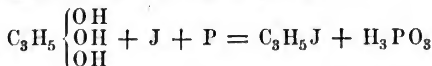
$$C_3H_8 + 3\,Cl_2 = C_3H_5Cl_3 + 3\,ClH$$

Erhitzt man Propylalkohol mit Schwefelsäure, so zerfällt er in Wasser und Propylen:



$$C_3H_8O = C_3H_6 + H_2O$$

Durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Glycerin entstehen Allyljodid und phosphorige Säure:



$$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + J + P = C_3H_5J + H_3PO_3$$

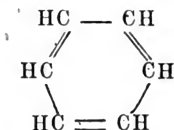
Der Mannit, $C_6H_8(OH)_6$, ist der Alkohol des sechswerthigen

Radicals C_6H_8; die sechs Hydroxylgruppen, welche diese Verbindung enthält, lassen sich leicht durch Wasserstoff ersetzen und es entsteht Hexan, C_6H_{14}.

Alle Körper, welche die Kohlenstoffatome in einfacher Bindung enthalten, bilden eine grosse Gruppe, welcher man den Namen die Gruppe der Fettkörper gegeben hat, weil die einbasischen Säuren, die dazu gehören, fertig gebildet in den meisten Thier- und Pflanzenfetten enthalten sind und die am längsten und vollständigsten bekannte, homologe Reihe dieser Gruppe bilden. Charakteristisch für diese Classe von Verbindungen ist, dass bei ihnen chemische Umsetzungen hauptsächlich durch Substitution stattfinden, d. h. dadurch, dass Elemente oder Atomgruppen austreten und andere ihre Stelle einnehmen. Eine zweite Gruppe umfasst die Verbindungen, in welchen Kohlenstoffatome zum Theil mit mehr als einer Verbindungseinheit vereinigt sind; diese mehrfache Bindung des Kohlenstoffs geht leicht in die einfache über, und die hierher gehörigen Substanzen zeigen daher die Eigenthümlichkeit, dass sie sich direct mit Wasserstoff, Chlor u. s. w. verbinden; dass sie durch Addition eines anderen Molecüls in Verbindungen, welche zu der Classe der Fettkörper gehören, umgewandelt werden. Umgekehrt können durch Austritt von Wasserstoff, Chlor u. s. w. aus den Fettkörpern solche wasserstoffärmere Verbindungen entstehen. Wegen der besonderen Eigenschaft, sich direct mit anderen Atomgruppen zu vereinigen, hat man die Körper der zweiten Gruppe auch ungesättigte Verbindungen genannt. Diese Bezeichnung schliesst die Annahme in sich ein, dass bei diesen Körpern die Kohlenstoffatome sich ebenfalls nur mit je einer Verbindungseinheit gebunden haben und daher zum Theil mit freien Verbindungseinheiten auftreten.

Es giebt aber ausserdem noch eine sehr grosse Zahl von Kohlenstoffverbindungen, welche verhältnissmässig viel reicher an Kohlenstoff sind, als die Fettkörper, sich aber den letzteren bei den meisten chemischen Metamorphosen insofern analog verhalten, dass sie vorzugsweise Substitutionsproducte bilden und nur in verhältnissmässig seltenen Fällen Additionsproducte entstehen, welche aber nicht der Classe der Fettkörper angehören. Diese kohlenstoffreicheren Substanzen zerfallen wieder in mehrere Unterabtheilungen; die am besten erforschte umfasst eine bedeutende Anzahl von Verbindungen, welche zum mindesten sechs Atome Kohlenstoff im Molecül enthalten;

man hat dieser Gruppe den Namen aromatische Substanzen gegeben, weil verschiedene derselben in gewissen Harzen, Balsamen und ähnlichen Körpern vorkommen. Der einfachste Kohlenwasserstoff dieser Gruppe ist das Benzol, C_6H_6, in welchem von den 24 Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs sich 18 mit einander vereinigt haben, auf die Weise, dass ein jedes Atom dieses Elementes mit zwei anderen Atomen verbunden ist, mit dem einen durch eine Verbindungseinheit, mit dem anderen durch zwei. Die Constitution des Benzols kann in der folgenden Weise dargestellt werden:

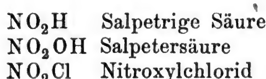


Man kann diese Aneinanderlagerung bildlich so ausdrücken, dass die Kohlenstoffatome sich zu einer ringförmigen oder geschlossenen Kette vereinigt haben, während bei den Fettkörpern und den damit in Beziehung stehenden wasserstoffärmeren Substanzen sie eine offene Kette bilden.

Alle Kohlenwasserstoffe enthalten eine gerade Anzahl von Wasserstoffatomen; es ist dies, wie leicht einzusehen ist, eine Folge der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffes. Aus derselben ergiebt sich aber weiter, dass die Summe der Atome von ein- und dreiwerthigen Elementen, welche in dem Molecül irgend einer Kohlenstoffverbindung enthalten sind, ebenfalls eine gerade Zahl sein muss.

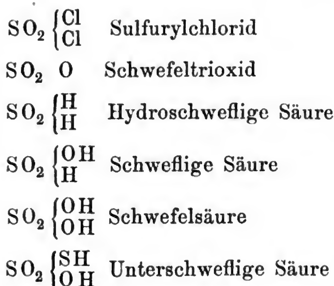
Die Beobachtung, dass, wenn in einem Kohlenwasserstoff ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzt werden, der Rest des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes bei einer gewissen Anzahl von chemischen Metamorphosen unangegriffen bleibt, hat zu der Annahme von kohlenstoffhaltigen Radicalen geführt. Man hat eine Zeit lang die Chemie der Kohlenstoffverbindungen als Chemie der zusammengesetzten Radicale aufgefasst. Diese Definition ist deshalb falsch, weil auch in vielen nicht kohlenstoffhaltigen Verbindungen zusammengesetzte Radicale anzunehmen sind, da dieselben ebenfalls solche Reste der ursprünglichen Verbindung enthalten, welche sich bei vielen Umsetzungen wie ein chemisches Ganze verhält. So können die folgenden Körper als Verbindungen des einwerthigen Radicals Nitroxyl, NO_2,

aufgefasst werden, in welchem sich von den vier Verbindungseinheiten des Sauerstoffs zwei gegenseitig heben und die beiden anderen mit dem dreiwerthigen Stickstoff vereinigt sind; diese Atomgruppe muss deshalb noch eine freie Verbindungseinheit enthalten:



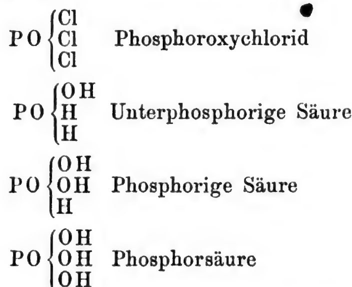
NO_2H Salpetrige Säure
NO_2OH Salpetersäure
NO_2Cl Nitroxylchlorid

Das zweiwerthige Radical Sulfuryl, SO_2, bildet folgende Verbindungen:



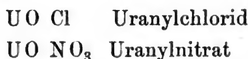
$SO_2\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$ Sulfurylchlorid
$SO_2\ O$ Schwefeltrioxid
$SO_2\begin{cases}H\\H\end{cases}$ Hydroschweflige Säure
$SO_2\begin{cases}OH\\H\end{cases}$ Schweflige Säure
$SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ Schwefelsäure
$SO_2\begin{cases}SH\\OH\end{cases}$ Unterschweflige Säure

Viele Phosphorverbindungen leiten sich aus dem dreiwerthigen Radical PO ab:



$PO\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases}$ Phosphoroxychlorid
$PO\begin{cases}OH\\H\\H\end{cases}$ Unterphosphorige Säure
$PO\begin{cases}OH\\OH\\H\end{cases}$ Phosphorige Säure
$PO\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$ Phosphorsäure

In einer Anzahl von Uranverbindungen ist die Gruppe UO, das Uranyl enthalten:



$UO\ Cl$ Uranylchlorid
$UO\ NO_3$ Uranylnitrat



$$\left.\begin{matrix}UO\\UO\end{matrix}\right\}SO_4 \quad \text{Uranylsulfat}$$



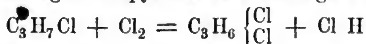
$$\left.\begin{matrix}UO\\UO\end{matrix}\right\}S \quad \text{Uranylsulfid}$$

Ebensowenig wie diese zusammengesetzten Radicale, so sind auch die kohlenstoffhaltigen Radicale in sich fester zusammenhängende Atomgruppen; sie sind weiter nichts, als Reste, welche bei einer grösseren Anzahl von Reactionen nicht verändert werden, und welche man deshalb in soweit analog den Elementen betrachten kann. Es ist daher auch ganz gleichgültig, ob dieselben im freien Zustande existiren können oder nicht. Die einwerthigen Alkoholradicale, welche eine ungerade Zahl von Wasserstoffatomen enthalten, können nicht isolirt werden, ebensowenig wie dreiwerthige, wohl aber zwei- und vierwerthige, welche wir als die Kohlenwasserstoffe der Aethylen- und Acetylenreihe kennen gelernt haben. Während bei einer Anzahl von Metamorphosen die zusammengesetzten Radicale unverändert bleiben, können dieselben bei anderen mannichfache Veränderungen erleiden. Bei vielen bleibt die Kohlenstoffgruppe unangegriffen; aber ein sauerstofffreies Radical verwandelt sich in ein sauerstoffhaltiges; Aethylalkohol giebt durch Oxydation Essigsäure:



$$C_2H_5OH + O_2 = C_2OH_3OH + H_2O$$

Lässt man Chlor auf Propylchlorid einwirken, so entsteht aus dem einwerthigen Propyl das zweiwerthige Propylen:



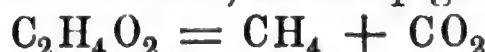
$$C_3H_7Cl + Cl_2 = C_3H_6\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. + Cl\,H$$

Das zweiwerthige Radical Aethylen kann sich direct mit Jodwasserstoff zu dem Jodid des einwerthigen Aethyls vereinigen:



$$C_2H_4 + HJ = C_2H_5J$$

In anderen Fällen findet eine tiefergreifende Zersetzung statt und die Kohlenstoffgruppe wird in zwei oder mehr Bruchstücke gespalten. So zerfällt die Essigsäure, wenn man sie mit überschüssigem Aetzkali erhitzt, in Sumpfgas und Kohlendioxid:



$$C_2H_4O_2 = CH_4 + CO_2$$

Durch Elektrolyse spaltet sich die Bernsteinsäure in Aethylen, Kohlendioxid und Wasserstoff:



$$C_4H_6O_4 = CH_4 + 2\,CO_2 + H_2$$

Ein solches Zerfallen der Kohlenstoffgruppe findet besonders leicht bei den Abkömmlingen der Kohlenwasserstoffe statt, in welchen ein Theil des Wasserstoffs durch Sauerstoff

substituirt ist. Umgekehrt kann man aber auch durch Zusammenlagerung von kohlenstoffhaltigen Radicalen Verbindungen kohlenstoffreicherer Radicale erhalten. Erhitzt man z. B. Methyljodid mit Zink, so bildet sich Zinkjodid und Aethan, indem sich Methyl mit Methyl verbindet:



$$2\,CH_3J + Zn = C_2H_6 + ZnJ_2$$

Durch dieselbe Reaction kann aus Aethyljodid Butan erhalten werden:



$$2\,C_2H_5J + Zn = C_4H_{10} + ZnJ_2$$

Im Methylalkohol kann das Hydroxyl, OH, durch Cyan, CN, vertreten werden, wodurch Acetonitril, C_2H_3N, entsteht, welches sich nicht wie eine Verbindung von Cyan und Methyl verhält, da in demselben die Kohlenstoffatome gerade so aneinandergelagert sind, wie in den Aethylverbindungen; es lässt sich daher dieser Körper auch leicht in Aethylverbindungen überführen.

Durch solche Metamorphosen ist es möglich, aus Verbindungen, welche nur ein Atom Kohlenstoff im Molecül enthalten, solche, in welchen eine grosse Anzahl enthalten ist, künstlich aufzubauen.

Die Kohlenstoffverbindungen sind, wie wir gesehen haben, besonders dadurch charakterisirt, dass sie die Eigenschaft haben, homologe Reihen zu bilden. Bei den Kohlenwasserstoffen ist der *chemische Charakter* einer jeden Reihe bedingt durch die *Art und Weise*, wie die Kohlenstoffatome mit einander vereinigt sind. Die einzelnen Glieder einer solchen Reihe unterscheiden sich von einander durch *physikalische Eigenschaften*, namentlich Schmelz- und Siedepunkt, welche von der *Anzahl der Kohlenstoffatome* im Molecül abhängen. Diese Zahl kann in einer Reihe von einem Atom bis dreissig und mehr anwachsen; in diesem Falle sind die Anfangsglieder bei gewöhnlicher Temperatur meist gasförmig, die mittleren flüssig und die höheren Glieder starr; aber alle zeigen ein ganz ähnliches Verhalten in chemischer Beziehung. Wird nun in einer solchen Reihe Wasserstoff durch dasselbe Element oder die nämliche Atomgruppe ersetzt, so ist leicht einzusehen, dass die Glieder der dadurch gebildeten homologen Reihe gleichfalls, bei ähnlich variirenden physikalischen Eigenschaften, eine grosse Aehnlichkeit in ihrem chemischen Verhalten zeigen müssen.

Eine Folge davon ist, dass, während bei der verhältnissmässig beschränkten Anzahl der Verbindungen an anderen Elementen es leicht ist, die Natur und Zusammensetzung eines

Körpers durch wenige Reactionen festzustellen, es nur wenige Kohlenstoffverbindungen giebt, welche durch qualitative Analyse bestimmt nachweisbar sind; durch solche ist und auch nur in sehr beschränktem Maasse zu erkennen, welcher Reihe der betreffende Körper angehört. In den meisten Fällen ist es nothwendig, die Verbindung rein darzustellen; ihre physikalischen Eigenschaften, namentlich wenn die Substanz flüchtig ist, Schmelz- und Siedepunkt zu ermitteln und die Dampfdichte zu bestimmen und ausserdem nicht bloss den chemischen Charakter durch Reactionen festzustellen, sondern auch durch quantitative Analyse die Zusammensetzung zu ermitteln. Nicht bloss neu entdeckte Körper verlangen eine solche ausführliche Untersuchung, sondern häufig auch schon längst bekannte können nur mit Gewissheit erkannt werden dadurch, dass man die darin enthaltenen Elemente quantitativ bestimmt und wenn möglich auch die Dampfdichte findet. Die Elementaranalyse und die Bestimmung der Dampfdichte der Kohlenstoffverbindungen sind daher von besonderer Wichtigkeit.

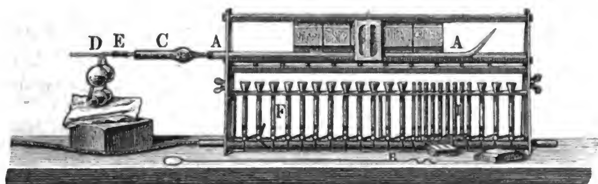
Elementaranalyse der Kohlenstoffverbindungen.

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Um Kohlenstoff in einer Verbindung nachzuweisen, ist es am besten, denselben in Kohlendioxid überzuführen; die meisten Verbindungen dieses Elementes sind brennbar, und wenn genügend Sauerstoff vorhanden ist, verbrennt aller Kohlenstoff zu Kohlendioxid und der Wasserstoff zu Wasser. Es ist dies immer der Fall, wenn ein kohlenstoffhaltiger Körper mit einem Ueberschusse von glühendem Kupferoxid zusammenkommt, und hierauf ist von Liebig die Methode gegründet worden, welche man anwendet, um Kohlenstoff und Wasserstoff quantitativ zu bestimmen. Man benutzt zu dieser Verbrennungsanalyse eine 50 bis 60 Centimeter lange Röhre von schwer schmelzbarem Kaliglas, welche an einem Ende offen und an dem anderen zu einer feinen, nach aufwärtsgerichteten Spitze ausgezogen ist (*A A*). Ist die Substanz, welche analysirt werden soll, ein fester Körper, so füllt man zuerst ein Viertel der Röhre mit vollkommen trockenem, frisch geglühtem Kupferoxid, bringt dann die genau gewogene Substanz, von der man 0·2 bis 0·3 Gramme nimmt, hinzu und mischt sie so innig als möglich mit dem Oxid vermittelst eines Messingdrahtes, der an einem Ende korkzieher-

förmig gewunden ist (*B*). Man füllt dann den vorderen Theil der Röhre ebenfalls mit Kupferoxid und verbindet sie durch

Fig. 1.



einen sehr dicht schliessenden Kork oder Kautschukstopfen mit der Kugelröhre *C*, welche mit Stückchen von scharf getrocknetem porösen Calciumchlorid gefüllt ist und in welcher alles bei der Verbrennung gebildete Wasser vollständig zurückgehalten wird, während das Kohlendioxid unabsorbirt durchgeht und in dem Kugelapparate *D* aufgefangen wird, welcher mit reiner, concentrirter Kalilauge gefüllt und durch eine genau passende Kautschukröhre mit der Kugelröhre *C* verbunden ist. Beide Apparate werden vor der Verbrennung genau gewogen.

Die Verbrennungsröhre wird dann in einen langen Ofen gebracht, welcher mit Holzkohlen oder Gas geheizt wird. Man erhitzt zuerst den vorderen Theil der Röhre und, sobald das Kupferoxid glüht, erwärmt man nach und nach von vorn nach hinten zu fortschreitend das Gemisch von Kupferoxid und Substanz, bis die ganze Röhre zum Glühen erhitzt ist. Das Ende der Verbrennung erkennt man daran, dass keine Gasblasen mehr in den Kaliapparat eintreten, sondern die Kalilauge, durch Absorption des in der ersten Kugel vorhandenen Kohlendioxids, anfängt zurückzusteigen. Die Spitze der Verbrennungsröhre wird jetzt abgebrochen und vermittelst einer am Kaliapparate befestigten Kautschukröhre Luft durch den Apparat gesaugt, um alles Wasser und Kolendioxid in die Absorptionsgefässe zu bringen. Der Versuch ist nun beendigt und man hat nur den Kaliapparat und die Calciumchloridröhre wieder zu wiegen, um das Gewicht des gebildeten Kohlendioxides und Wassers zu erfahren.

Flüssigkeiten wiegt man in zugeschmolzenen Glaskügelchen ab, bringt in die Röhre etwas Kupferoxid, dann das Kügelchen, von dem man die Spitze abgebrochen hat, füllt die Röhre mit Kupferoxid und leitet die Verbrennung wie zuvor.

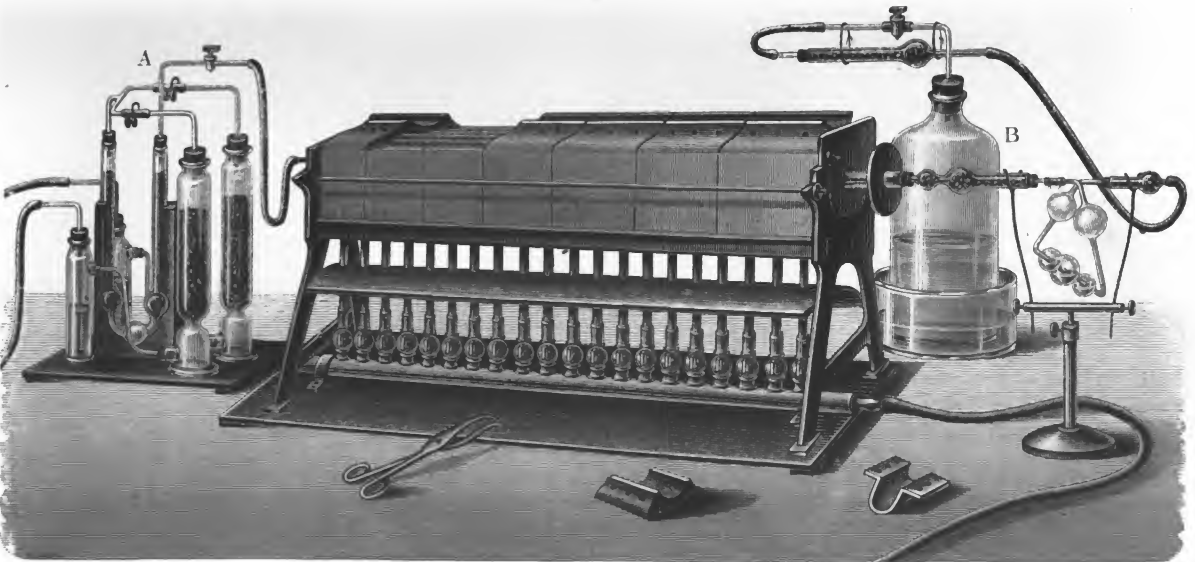
Schwer verbrennliche, kohlenstoffreiche Substanzen werden bei diesem Verfahren oft nur unvollständig verbrannt; es scheidet sich Kohle auf dem reducirten metallischen Kupfer aus, welche dann nicht weiter oxydirt wird; um dieselbe vollständig zu verbrennen, leitet man zuletzt einen Sauerstoffstrom durch den Apparat, welchen man am einfachsten dadurch erzeugt, dass man in den hinteren Theil der Verbrennungsröhre etwas geschmolzenes Kaliumchlorat bringt.

Statt der eben beschriebenen Methode wendet man jetzt häufig eine andere an, welche den Vorzug hat, bei grosser Einfachheit genauere Resultate zu geben. Fig. 2. Die Verbrennungsröhre ist an beiden Seiten offen und das hintere Ende steht mit einem Trockenapparate (*A*) in Verbindung, durch welchen man nach Belieben Luft oder reinen Sauerstoff leiten kann. Den vorderen Theil der Verbrennungsröhre füllt man über die Hälfte mit gekörntem Kupferoxid an und bringt in den hinteren Theil die in einem Platinschiffchen abgewogene Substanz. Nachdem das Kupferoxid zum Glühen erhitzt ist, erwärmt man allmählich die Substanz und lässt dabei einen langsamen Luftstrom durch den Apparat gehen, um die Verbrennungsproducte in die Absorptionsgefässe zu treiben. Um den Druck aufzuheben, der im Verbrennungsrohr durch die Flüssigkeit im Kaliapparate verursacht wird, steht letzterer durch Trockenröhren mit dem Aspirator ***B*** in Verbindung; derselbe besteht aus einer tubulirten Glasglocke, in die man das Wasser aus der Schale, in der sie steht, so hoch hinaufsaugt, dass der Niveauunterschied gegen 15 Centimeter beträgt. Wenn die ganze Röhre glüht, lässt man anstatt Luft, Sauerstoff eintreten, wodurch alle ausgeschiedene Kohle vollständig verbrannt und das reducirte Kupfer wieder in Oxid verwandelt wird. Schliesslich leitet man wieder Luft durch, um allen Sauerstoff aus den Absorptionsröhren, namentlich aus dem Kaliapparat zu entfernen; dies ist deshalb erforderlich, weil Sauerstoff schwerer als Luft ist.

Verbrennungen nach dieser Methode sind deshalb sehr bequem, weil der Apparat nach jeder Analyse genau wieder in dem Zustande ist, wie er vorher war, und man nach dem Erkalten wieder ohne weitere Vorbereitungen eine zweite Verbrennung vornehmen kann.

Wenn stickstoffhaltige Substanzen verbrannt werden, muss man in den vorderen Theil der Röhre Kupferdrehspäne bringen, um sich etwa bildende Oxide des Stickstoffs zu zersetzen.

Fig. 2.



Ohne diese Vorsichtsmaassregel würden dieselben von der Kalilauge aufgenommen werden und die Kohlenstoffbestimmung würde zu hoch ausfallen.

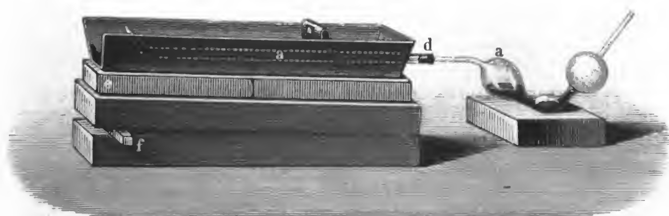
Enthält die Substanz Chlor, Brom oder Jod, so werden diese Elemente bei der Verbrennung im freien Zustande abgeschieden. Um zu vermeiden, dass sie in die Absorptionsapparate gelangen, bringt man ebenfalls in den vorderen Theil der Röhre metallisches Kupfer oder besser noch, dünnes Silberblech. Man kann dieselben auch anstatt mit Kupferoxid mit geschmolzenem und gepulvertem Bleichromat verbrennen, wobei Bleichlorid u. s. w. entsteht. Dieselbe Substanz wendet man an bei Körpern, welche Alkalimetalle oder Schwefel enthalten. Man kann bei diesen sich des Kupferoxides nicht bedienen, weil im ersteren Falle die Bestimmung des Kohlenstoffs durch Bildung von Carbonaten zu niedrig ausfallen würde, im letzteren Falle aber zu hoch durch Oxidation des Schwefels zu Schwefeldioxid.

Bestimmung von Stickstoff.

Die meisten stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen geben mit Aetzkali oder Aetznatron erhitzt, allen Stickstoff als Ammoniak aus. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man etwas Eiweiss oder Käse mit Aetzkali erhitzt. Einige jedoch werden durch Alkalien gar nicht verändert, andere geben flüchtige kohlenstoffhaltige Stickstoffverbindungen wie z. B. Indigo, Chinin, Morphin u. s. w. Viele künstlich durch Einwirkung von Salpetersäure dargestellte Verbindungen enthalten den Stickstoff mit Sauerstoff verbunden und geben beim Glühen mit Aetzkali wenig oder gar kein Ammoniak. Man kann aber auch bei solchen Verbindungen den Stickstoff leicht nachweisen, indem man die zu prüfende Substanz mit Natrium erhitzt, wobei unter Verpuffung sich Kohlenstoff ausscheidet und sich Natriumcyanid bildet, das man nach dem Erkalten mit Wasser auszieht. Setzt man zu dieser Lösung ein Gemisch eines Ferro- und Ferridsalzes, z. B. an der Luft oxidirte Eisenvitriollösung, und säuert dann mit Salzsäure an, so bildet sich Berlinerblau. Durch diese Reactionen lassen sich die geringsten Mengen von Stickstoff nachweisen; in letzterem Falle erscheint nach Zusatz von Salzsäure die Flüssigkeit grünlich gefärbt und es scheiden sich aus ihr erst nach längerem Stehen blaue Flocken ab.

Um Stickstoff quantitativ zu bestimmen, hat man zwei Methoden. Kann dieses Element vollständig in Ammoniak übergeführt werden, so erhitzt man die Substanz in einer Verbrennungsröhre mit Natronkalk, den man dadurch erhält, dass man Aetzkalk mit Natronlauge zu einem staubigen Pulver löscht und dasselbe glüht. Dieses Gemisch eignet sich besser zur Analyse als reines Aetznatron, da letzteres bei Glühhitze das Glas angreift, der Natronkalk aber nicht, weil er nicht zum Schmelzen kommt. Das gebildete Ammoniak wird in einem mit Salzsäure gefälltem Kugelapparate (Fig. 3) aufgefangen, wodurch

Fig. 3.



Ammoniumchlorid entsteht, welches man durch Zusatz von Platinchlorid in Platinsalmiak, $(NH_4Cl)_2 PtCl_4$, überführt, den man trocknet und wägt. Diese scharfe und einfache Methode, welche von Will und Varrentrapp herrührt, ist auch anwendbar bei Substanzen wie Indigo, Chinin u. s. w., welche bei dieser Zersetzung mit Alkali kein Ammoniak, sondern kohlenstoffhaltige Stickstoffbasen liefern, welche analog dem Ammoniak Platindoppelsalze bilden, welche auf ein Atom Platin zwei Atome Stickstoff enthalten. In diesem Falle darf man aber nicht die Platinverbindung selbst wägen, sondern muss das Gewicht des beim Glühen zurückbleibenden Platins bestimmen. Auch wenn sich nur Ammoniak bildet, ist die Wägung des Glührückstandes vorzuziehen, da dem Platinsalmiak flüchtige, kohlenstoffhaltige Zersetzungsproducte beigemengt sein können.

In Fällen, wo der Stickstoff nicht oder nur unvollständig in Ammoniak übergeführt wird, muss man dieses Element im freien Zustande abscheiden. Man erreicht dieses dadurch, dass man die Substanz mit Kupferoxid oder mit einem Gemische von Kupferoxid und Quecksilberoxid verbrennt, in einer Röhre

deren vorderer Theil mit metallischem, glühendem Kupfer gefüllt ist. Die Verbrennungsgase, welche aus einem Gemische von Kohlendioxid und reinem Stickstoff bestehen, fängt man in einer graduirten, weiten Glasröhre, absorbirt das Kohlendioxid durch Aetzkali und bestimmt das Volum des Stickstoffs. Unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck kann man daraus leicht dessen Gewicht berechnen.

Bestimmung anderer Elemente.

Verbindungen, welche Chlor (Brom und Jod) enthalten, werden in einer Glasröhre mit reinem Aetzkalk geglüht, wodurch Calciumchlorid (Bromid und Jodid) entsteht. Nach dem Erkalten löst man den Inhalt der Röhre in verdünnter Salpetersäure und fällt aus dieser Lösung mit Silbernitrat das Chlor als Silberchlorid, welches nach dem Waschen und Trocknen gewogen wird. Man kann auch das Chlor dadurch in Silberchlorid überführen, dass man die Substanz in einer zugeschmolzenen Röhre mit Salpetersäure und Silbernitrat erhitzt; um vollständige Oxydation zu erzielen, ist es besonders bei schwierig oxydirbaren Körpern zweckmässig, etwas Kaliumchromat zuzusetzen. Einige chlorhaltige Kohlenstoffverbindungen werden schon durch Wasser unter Bildung von Salzsäure zersetzt; andere geben das Chlor vollständig ab, wenn man sie mit Wasser und Natriumamalgam behandelt; aus diesen Lösungen fällt bei Zusatz von Silbernitrat alles Chlor als Silberchlorid aus.

Um Schwefel und Phosphor zu bestimmen, wird der betreffende Körper mit einem Gemische von Salpeter und Soda erhitzt, oder im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure oxydirt. In beiden Fällen entstehen Schwefelsäure und Phosphorsäure, deren Mengen man leicht durch bekannte analytische Methoden ermitteln kann. In ähnlicher Weise bestimmt man Bor, Silicium, Arsenik u. s. w. Verbindungen, welche Metalle enthalten, hinterlassen beim Glühen das Metall entweder im freien Zustande wie Silber, Gold, Platin oder als Oxid oder Carbonat. In manchen Fällen ist es zweckmässig, die Verbindung mit Salpetersäure zu oxydiren oder dieselbe mit einem Gemenge von Salpeter und Soda zu glühen. Die so erhaltenen Metallverbindungen werden dann nach den bekannten Methoden der quantitativen Analyse in zum Wägen geeignete Verbindungen übergeführt.

Der Sauerstoff kann nicht direct bestimmt werden; man findet die Menge desselben dadurch, dass man alle sonstigen Bestandtheile der Verbindung genau ermittelt und deren Gewicht von dem Totalgewicht der analysirten Substanz abzieht; der Unterschied giebt das Gewicht des Sauerstoffs.

Berechnung der Analysen.

Um die Resultate verschiedener Analysen besser vergleichen zu können, berechnet man die Zusammensetzung der analysirten Substanz auf 100 Gewichtstheile. Folgende Beispiele mögen zur Erläuterung dieser einfachen Rechnung dienen.

1. 0·1460 Gramme Hexan gaben mit Kupferoxid verbrannt, 0·4490 Kohlendioxid und 0·2135 Wasser.

Da nun 44 Gewichtstheile Kohlendioxid 12 Gewichtstheile Kohlenstoff enthalten, so erhält man das Gewicht des Kohlenstoffs dadurch, dass man das des Kohlenoxids mit $^{12}/_{44}$ oder $^{3}/_{11}$ multiplicirt. Um das Gewicht des Wasserstoffs zu erfahren, dividirt man die gefundene Menge Wasser mit 9. Folgende Gleichungen geben daher die in 100 Gewichtstheilen von Hexan enthaltenen Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff:

$$\frac{0{\cdot}449 \times 3 \times 100}{0{\cdot}146 \times 11} = 83{\cdot}8$$

$$\frac{0{\cdot}2135 \times 100}{0{\cdot}146 \times 9} = 16{\cdot}3$$

100 Theile Hexan enthalten also:

Kohlenstoff	83·8
Wasserstoff	16·3
	100·1

2. 0·395 Gramme Essigsäure gaben 0·580 Kohlendioxid und 0·235 Wasser.

100 Gewichtstheile enthalten folglich:

Kohlenstoff	40
Wasserstoff	6·6
	46·6

Da diese Zahlen nicht 100 Gewichtstheile geben, so muss die Differenz 53·4 davon herrühren, dass die Essigsäure Sauerstoff enthält, indem die qualitative Analyse gezeigt hat, dass

keine anderen Elemente in der Essigsäure vorkommen. Ihre procentige Zusammensetzung ist daher:

Kohlenstoff	40·0
Wasserstoff	6·6
Sauerstoff	53·4
	100·0

3. Die Analyse des Caffeïns, eine im Caffee und Thee enthaltene stickstoffhaltige Verbindung, gab nachstehende Resultate:

0·3827 Substanz gaben mit Kupferoxid und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt 0·6948 Kohlendioxid und 0·1800 Wasser.

0·1350 Substanz wurden mit Natronkalk geglüht, das gebildete Ammoniak in Salzsäure aufgefangen, die salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt und in dem so erhaltenen Platinsalmiak das Platin durch Glühen bestimmt; es blieben 0·2750 Platin zurück. Platinsalmiak, $(NH_4Cl)_2PtCl_4$, enthält auf 1 Atom oder 197·5 Gewichtstheile Platin, 2 Atome oder 28 Gewichtstheile Stickstoff; man findet daher die Stickstoffmenge, welche in 100 Theilen Caffeïn enthalten ist, aus folgender Gleichung:

$$\frac{0{\cdot}2750 \times 28 \times 100}{0{\cdot}1350 \times 197{\cdot}5} = 28{\cdot}9$$

Berechnet man den Kohlenstoff und Wasserstoff wie oben, so ergiebt sich die nachstehende procentige Zusammensetzung des Caffeïns:

Kohlenstoff	49·5	
Wasserstoff	5·2	
Stickstoff	28·9	
Sauerstoff	16·4	aus der Differenz
	100·0	

Wie man aus den analytischen Resultaten die chemische Molecularformel finden kann, soll später erörtert werden; bei flüchtigen Körpern ist dabei die Dampfdichte ein sehr wichtiges Hülfsmittel.

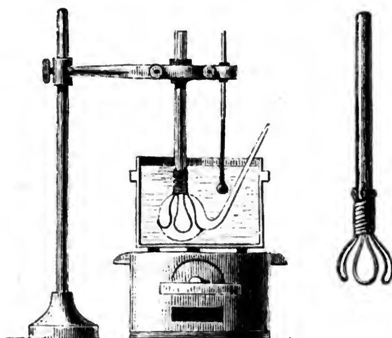
Bestimmung der Dampfdichte.

Die Dampfdichte eines Körpers kann nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt werden. Man ermittelt entweder

das Gewicht eines gewisssen Raumtheiles des Dampfes oder man findet das Volum, welches ein gegebenes Gewicht des Dampfes einnimmt.

1. Methode von Dumas. Für die erste Methode gebraucht man leichte Glasballons, deren Rauminhalt 150 bis 300 C.C. beträgt und deren Hals zu einer langen und feinen Spitze ausgezogen ist. Der mit trockner Luft gefüllte Ballon wird gewogen und die Temperatur während des Wägens beobachtet. Man bringt dann in den Ballon 5 bis 10 Gramme der Substanz und taucht ihn in ein Oel- oder Paraffinbad

Fig. 4.



(Fig. 4) und erhitzt dasselbe, bis die Temperatur auf wenigstens 30 Grade über den Siedepunkt der Substanz gestiegen ist, da die meisten Dämpfe erst bei einer vom Siedepunkt ziemlich weit abliegenden Temperatur den Gesetzen der Ausdehnung und Druck für Gase genau folgen. Der Dampf der kochenden Flüssigkeit treibt die Luft vollständig aus und sobald kein Dampf mehr ausströmt, schmilzt man die Spitze mit dem Löthrohr zu, nimmt den Ballon aus dem Bad und wägt ihn nachdem er gereinigt und erkaltet ist. Die Temperatur während des Zuschmelzens wird ebenfalls genau abgelesen. Um den Rauminhalt des Ballons zu finden, bringt man die Spitze unter Quecksilber und bricht sie ab. Das Quecksilber steigt in das luftleere Gefäss und füllt es vollständig an. Darauf leert man es in ein graduirtes Gefäss aus und liest

das Volum ab. Aus den Versuchszahlen berechnet man die Temperatur auf folgende Weise. Der untersuchte Körper war der Kohlenwasserstoff Hexan:

Gewicht des Ballons mit Luft bei 15·5⁰ = 23·449 Gramme
„ „ „ „ Dampf bei 110⁰ = 23·720 „
Rauminhalt des Ballons . . . . = 178 CC.

1 CC. Luft wiegt bei 0⁰ 0·001293 Gramme; 178 CC. bei 110⁰ wiegen daher:

$$\frac{0{\cdot}001293 \times 178 \times 273}{288{\cdot}5} = 0{\cdot}218 \text{ Gramme}$$

Das Gewicht des luftleeren Ballons ist daher

$$23{\cdot}449 - 0{\cdot}218 = 23{\cdot}231$$

und das des Dampfes

$$23{\cdot}720 - 23{\cdot}231 = 0{\cdot}489$$

1 CC. Wasserstoff von 0⁰ wiegt 0·00008936 Gramme und 178 CC. von 110⁰ wiegen:

$$\frac{0{\cdot}00008936 \times 273 \times 178}{383} = 0{\cdot}01134$$

Die Dampfdichte des Hexans ist folglich:

$$\frac{0{\cdot}489}{0{\cdot}01134} = 43{\cdot}1$$

Da während der Dauer des Versuches der Barometerstand sich gewöhnlich nicht oder nur unbedeutend ändert, so hat man nur bei sehr genauen Bestimmungen nöthig, denselben mit in Rechnung zu bringen.

Methode von Gay Lussac. Eine in CC. getheilte hohe und enge Glasglocke (*C*), welche mit Quecksilber gefüllt ist, steht in einem mit Quecksilber gefüllten Eisengefässe (*V*). Die in einem kleinen, dünnwandigen Glaskügelchen abgewogene Substanz lässt man in dieser Glasglocke aufsteigen und umgiebt dieselbe mit einem weiten Glascylinder, der an beiden Seiten offen ist und welcher mit Wasser gefüllt wird. Man erhitzt nun die eiserne Wanne mit einer Gaslampe oder auf einem Oefchen. Durch die beim Erhitzen stattfindende Ausdehnung wird das zugeschmolzene dünne Kügelchen geborsten und die Flüssigkeit bei steigender Temperatur in Dampf verwandelt. Um gleichmässige Erwärmung zu erzielen, wird das Wasser im Cylinder

durch den Rührer *pmn* fortwährend in Bewegung erhalten.

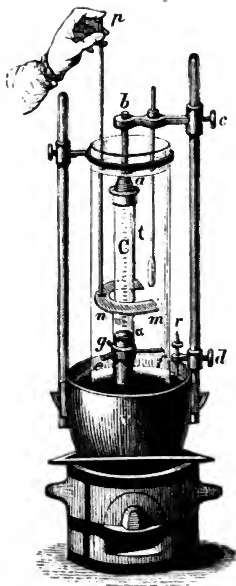


Fig. 5.

Sowie die Temperatur den Punkt erreicht hat, bei dem man die Beobachtung anstellen will, liest man das Volum des Dampfes und die Temperatur des Wassers ab und beobachtet den Barometerstand, sowie die Temperatur der Luft und ferner den Unterschied zwischen dem Stand des Quecksilbers innerhalb und ausserhalb der Glocke. Bei einer solchen Bestimmung der Dampfdichte des Pentans erhielt man folgende Werthe:

Gewicht des Pentans . .	0·1010
Temperatur der Luft . .	16°
Temperatur des Dampfes .	91°
Volum des Dampfes . . .	59·5 CC
Barometerstand	752 Mm.
Unterschied der Quecksilberhöhen	220 Mm.

Der Druck, unter welchem sich der Dampf befand, war folglich gleich dem einer 752 Mm. hohen Quecksilbersäule von 16° vermindert um den Druck einer 220 Mm. hohen, die eine Temperatur von 91° hatte. Um diese zwei Druckhöhen von einander abziehen zu können, müssen sie auf gleiche Temperatur reducirt werden. Der Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers für 1° ist 0·00018. Beide Quecksilberhöhen werden daher bei 0°:

$$\frac{752}{1 + (0{\cdot}00018 \times 16)} = 749{\cdot}9$$

$$\frac{220}{1 + (0{\cdot}00018 \times 91)} = 216{\cdot}4$$

Der auf dem Dampf lastende Druck ist folglich:

$$749{\cdot}9 - 216{\cdot}4 = 533{\cdot}5$$

59·5 CC. Pentan wiegen bei einem Drucke von 533·5 Mm. und bei 91°, 0·101 Gramme. Unter denselben Umständen wiegt ein gleiches Volum Wasserstoff:

$$\frac{0{\cdot}00008936 \times 59{\cdot}5 \times 533{\cdot}5 \times 273}{760 \times 364} = 0{\cdot}0027992$$

Die Dampfdichte des Pentans ist folglich:

$$\frac{0{\cdot}101}{0{\cdot}0027992} = 36$$

Die Methode von Gay Lussac lässt sich nur mit Vortheil anwenden, wenn die Substanz einen niedrigeren Siedepunkt als Wasser hat. Um bei höheren Temperaturen derartige Bestimmungen auszuführen, muss der weite Cylinder mit Oel gefüllt werden; es ist aber dann sehr schwierig, eine gleichmässige Erwärmung zu erzielen, und ausserdem entweichen giftige Quecksilberdämpfe. Da aber diese Bestimmungsweise den grossen Vorzug hat, dass sie nur eine sehr geringe Menge von Substanz erfordert, während man bei dem Verfahren von Dumas mehrere Gramme nöthig hat, um sicher zu sein, dass die Luft vollständig aus dem Ballon ausgetrieben wird, so hat man sich schon lange bemüht, die erstere Methode so abzuändern, dass sie auch bei Körpern von hohem Siedepunkt anwendbar ist. Von den verschiedenen Modificationen, welche vorgeschlagen worden sind, muss hier die, welche Hofmann vor Kurzem beschrieben hat, erwähnt werden, weil dieselbe wegen ihrer Einfachheit und Leichtigkeit der Ausführung sicher bald in allgemeine Anwendung kommen wird. Der Apparat besteht aus einer etwa einen Meter langen und gegen 20 Millimeter weiten, oben geschlossenen calibrirten Glasröhre, die mit Quecksilber gefüllt, in eine Quecksilberwanne umgestülpt wird. Man erhält so eine Barometerleere, in welche man die in einem dünnwandigen Glaskügelchen, oder besser in einem mit eingeschliffenen Stopfen versehenen Glasröhrchen enthaltene Substanz aufsteigen lässt. Um dieselbe in Dampf zu verwandeln, ist der obere Theil der Röhre mit einer 30 bis 40 Millimeter weiten und gegen 90 Centimeter langen Glashülle umgeben, welche sich nach oben zu einem Zuleitungsrohr verengt und unten einen um die Barometerröhre gelegten Kork umfängt, der mit einem Abzugsrohre versehen ist. Durch diese Hülle lässt man den Dampf einer constant siedenden Flüssigkeit strömen. Da sich der in der Barometerleere bildende Dampf unter sehr geringem Drucke bildet, so kann man die Dampfdichten von Körpern, welche so hoch als 150° sieden, noch mit grosser Schärfe im Dampfe von siedendem Wasser nehmen. Für höhere Temperaturen wendet man

den bei 132° siedenden Amylalkohol oder das bei 185° siedende Anilin an. Bei rascher Dampfentwicklung nimmt der Dampfraum bald eine constante Temperatur an; man liest dann das Gasvolum, die Höhe der Quecksilbersäule, den Barometerstand und die Lufttemperatur ab, und berechnet dann ganz auf ähnliche Weise wie bei Gay Lussac's Methode die Dampfdichte. Bei höheren Temperaturen muss die Tension der Quecksilberdämpfe mit in Rechnung gebracht werden.

Ermittelung der Molecularformel.

Der Dampf des Hexans ist, wie wir oben sahen, 43·1mal schwerer als Wasserstoff; das Moleculargewicht dieser Verbindung ist daher $2 \times 43{\cdot}1 = 86{\cdot}2$. Da wir seine Zusammensetzung in 100 Gewichtstheilen kennen, so ist leicht zu berechnen, wie viel Kohlenstoff und Wasserstoff in 86·2 Gewichtstheilen enthalten sind:

$$\frac{83{\cdot}8 \times 86{\cdot}2}{100} = 72{\cdot}23 \text{ oder } 6 \times 12 \text{ Gewthle. Kohlenstoff}$$

$$\frac{16{\cdot}3 \times 86{\cdot}2}{100} = 14{,}15 \text{ Gewthle. Wasserstoff}$$

Diese Zahlen führen zur Formel C_6H_{14} und dem Moleculargewicht 86 für Hexan:

$$\begin{array}{rl} C_6 & = 72 \\ H_{14} & = \underline{14} \\ & 86 \end{array}$$

Die kleinen Abweichungen, welche die gefundenen Zahlen von den berechneten zeigen, rühren von unvermeidlichen Versuchsfehlern her, welche jedoch innerhalb gewisser Grenzen liegen und daher selten nur einen störenden Einfluss ausüben.

Die Dampfdichte des Pentans wurde gleich 36 gefunden; in 100 Gewichtstheilen dieses Kohlenwasserstoffs sind enthalten:

Kohlenstoff	83·3
Wasserstoff	16·7
	100·0

Das Molecül oder 72 Gewichtstheile bestehen daher aus

$$\frac{83{\cdot}3 \times 72}{100} = 59{\cdot}976 \text{ oder } 5 \times 12 \text{ Gewthle. Kohlenstoff}$$

$$\frac{16{\cdot}7 \times 72}{100} = 12{\cdot}02 \text{ Gewthle. Wasserstoff}$$

woraus sich die Molecularformel C_5H_{12} ergiebt.

Viele Kohlenstoffverbindungen haben den Charakter von Säuren, deren Formel man leicht finden kann, sobald man festgestellt hat, wie viel basisch der betreffende Körper ist. Die Essigsäure, deren Analyse oben gegeben, ist eine einbasische Säure; d. h. in ihrem Molecül kann nur ein Atom Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden. Um ihr Moleculargewicht zu finden, hat man daher nur nöthig, die Menge von Metall zu bestimmen, welche in einem wasserfreien Salze der Essigsäure enthalten ist. Hierzu eignen sich vorzugsweise die Silbersalze, da dieselben meist ohne Wasser krystallisiren, leicht rein zu erhalten sind und sich das Silber sehr genau bestimmen lässt.

100 Theile Silberacetal hinterlassen beim Glühen 64·67 reines Silber; das Moleculargewicht dieses Salzes ist daher:

$$\frac{100 \times 108}{64{\cdot}67} = 167$$

und da dasselbe sich von der Essigsäure dadurch unterscheidet, dass es an der Stelle von einem Atom Wasserstoff ein Atom Silber enthält, so ist das Moleculargewicht der Säure:

$$167 - 108 + 1 = 60$$

100 Gewichtstheile Essigsäure bestehen aus:

Kohlenstoff	40
Wasserstoff	6·6
Sauerstoff	53·4
	100·0

Folglich sind in 60 Gewichtstheilen enthalten:

Kohlenstoff	24	$= 2 \times 12$	$= C_2$
Wasserstoff	3·96	$= 4$	$= H_4$
Sauerstoff	32·04	$= 2 \times 16$	$= O_2$

Die Molecularformel dieser Säure ist also $C_2H_4O_2$ und die des Silbersalzes $C_2H_3AgO_2$.

Die im Opium vorkommende Mekonsäure ist mehrbasisch; setzt man zu einer wässerigen Lösung der Säure Silbernitrat, so erhält man ein weisses unlösliches Silbersalz; eine mit Am-

moniak neutralisirte Lösung dagegen, giebt mit Silbernitrat ein gelbes unlösliches Salz. Die Zusammensetzung der Mekonsäure und ihrer zwei Silbersalze ist in 100 Gewichtstheilen:

	Mekonsäure	Weisses Silbersalz	Gelbes Silbersalz
Kohlenstoff	42·0	20·2	15·9
Wasserstoff	2·0	0·5	0·2
Sauerstoff	56·0	27·0	21·9
Silber	—	52·3	62·0
	100·0	100·0	100·0

Dividirt man in diese Procentzahlen mit den betreffenden Atomgewichten, so erhält man das Verhältniss der Anzahl der Atome:

$$42 : 12 = 3{\cdot}5$$
$$2 : 1 = 2{\cdot}0$$
$$56 : 16 = 3{\cdot}5$$

Auf 3·5 Atome Kohlenstoff sind also in der Mekonsäure 2 Atome Wasserstoff und 3·5 Atome Sauerstoff enthalten; die einfachste Formel für diese Säure ist folglich $C_7H_4O_7$; ob dieselbe oder ein Multiplum davon die Moleculargrösse darstellt, darüber kann uns natürlich die Analyse keine Auskunft geben. In den beiden Silbersalzen sind verschiedene Mengen von Wasserstoff durch Silber ersetzt. In dem weissen Salz sind auf 7 Atome oder 84 Gewichtstheile Kohlenstoff

$$\frac{0{\cdot}5 \times 84}{20.2} = 2{\cdot}1 \text{ Gewthle. oder 2 Atome Wasserstoff}$$

und $$\frac{52{\cdot}3 \times 84}{20.2} = 217 \text{ Gewthle. oder 2 Atome Silber}$$

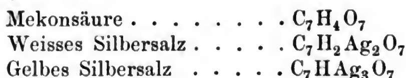
enthalten. Auf dieselbe Weise findet man für das gelbe Salz, dass es auf 7 Atome Kohlenstoff enthält:

$$\frac{0{\cdot}2 \times 84}{15{\cdot}9} = 1{\cdot}05 \text{ oder 1 Atom Wasserstoff}$$

$$\frac{0{\cdot}62 \times 84}{15{\cdot}9} = 327{\cdot}5 \text{ oder 3 Atome Silber}$$

Diese Zusammensetzung der Silbersalze spricht dafür, dass die Mekonsäure dreibasisch ist und dass die oben gefundene einfachste Formel auch die Molecularformel ist und diese Annahme findet weitere Bestätigung darin, dass man auch

Salze kennt, in welchen 1 Atom Wasserstoff durch ein Metall vertreten ist. Diese Verbindungen werden also durch folgende Formeln ausgedrückt:



Mekonsäure	$C_7H_4O_7$
Weisses Silbersalz	$C_7H_2Ag_2O_7$
Gelbes Silbersalz	$C_7HAg_3O_7$

Eine grosse Anzahl stickstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen sind Basen, die analog dem Ammoniak sich direct mit Säuren zu Salzen verbinden; man unterscheidet bei denselben, ähnlich den Säuren, einsäurige und mehrsäurige Basen. Das Moleculargewicht einer solchen Verbindung lässt sich leicht dadurch finden, dass man bestimmt, wie viel Säure in einem solchen Salz enthalten ist. Noch geeigneter zu dieser Bestimmung sind die Platindoppelsalze, welche durch Vereinigung der chlorwasserstoffsauren Salze mit Platinchlorid entstehen, und welche wie der Platinsalmiak, auf 2 Molecüle Salzsäure, 1 Molecül Platinchlorid enthalten.

Das Caffeïn, dessen Analyse oben gegeben wurde, ist eine einsäurige Base; seine Platinverbindung besteht daher aus 2 Molecülen Caffeïn, verbunden mit 2 Molecülen Salzsäure und einem Molecül Platinchlorid. 100 Gewichtstheile dieser Verbindung hinterlassen beim Glühen 24·6 metallisches Platin; folglich ist die Gewichtsmenge, welche 1 Atom oder 197·5 Gewichtstheile Platin enthält:

$$\frac{197{\cdot}5 \times 100}{24{\cdot}6} = 806{\cdot}9$$

Diese 806·9 Gewichtstheile des Platindoppelsalzes bestehen aber aus 2 Molecülen Caffeïn, verbunden mit 2 HCl und $PtCl_4$; das Moleculargewicht des Caffeïns ergiebt sich daher aus folgender Gleichung:

$$2x + 2 \times 36{\cdot}5 + 339{\cdot}5 = 806{\cdot}9$$
$$x = 197{\cdot}2$$

Es ist nun leicht aus der oben angeführten Analyse die Molecularformel zu finden; wir wissen, wie viel eines jeden Elements in 100 Gewichtstheilen enthalten ist, und haben nur zu berechnen, wie viel Gewichtstheile eines jeden in 197·2 Gewichtstheilen Caffeïn enthalten sind:

$$\frac{197{\cdot}2 \times 49{\cdot}5}{100} = 97{\cdot}6 \text{ Kohlenstoff}$$

$$\frac{197{\cdot}2 \times 5{\cdot}2}{100} = 10{\cdot}3 \text{ Wasserstoff}$$

$$\frac{197{\cdot}2 \times 28{\cdot}9}{100} = 57 \text{ Stickstoff}$$

$$\frac{197{\cdot}2 \times 16{\cdot}4}{100} = 32{\cdot}3 \text{ Sauerstoff}$$

1 Molecül Caffeïn besteht daher aus:

$$\frac{97{\cdot}6}{12} = 8{\cdot}1 \text{ Atomen Kohlenstoff}$$

$$\frac{10{\cdot}3}{1} = 10{\cdot}3 \text{ Atomen Wasserstoff}$$

$$\frac{57}{14} = 4{\cdot}1 \text{ Atomen Stickstoff}$$

$$\frac{32{\cdot}3}{16} = 2{\cdot}0 \text{ Atomen Sauerstoff}$$

Da diese Zahlen einfache Multiplen sein müssen, so ist die Formel für Caffeïn $C_8H_{10}N_4O_2$ und sein Moleculargewicht 194.

Die Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen sind weder Säuren noch Basen, und wenn der betreffende Körper nicht ohne Zersetzung flüchtig ist und auch keine bestimmte Verbindungen eingeht, kann nur ein genaues Studium seiner chemischen Metamorphosen zur Bestimmung der Moleculargrösse führen. Eine solche Verbindung ist der Traubenzucker, welcher dieselbe procentige Zusammensetzung hat wie die Essigsäure und dem also die einfachste Formel, CH_2O, zukommt. Der Traubenzucker gehört zu der Classe der wasserstoffärmeren Verbindungen; durch Aufnahme von Wasserstoff verwandelt er sich in Mannit, eine Verbindung, welche zur Classe der Fettkörper gehört; durch Entziehung von Wasserstoff wird der Mannit wieder in Traubenzucker übergeführt. Die Moleculargrösse des Mannits ist bekannt, er ist ein sechswerthiger Alkohol, $C_6H_8(OH)_6$, welcher sich vom Hexan, C_6H_{14}, ableitet und sich auch leicht in diesen

Kohlenstoff verwandeln lässt, indem man die 6 Hydroxyle durch Wasserstoff ersetzt. Der Traubenzucker enthält folglich ebenfalls 6 Atome Kohlenstoff und hat die Molecularformel $C_6H_{12}O_6$.

Das Stärkmehl ist in 100 Theilen zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	44·44
Wasserstoff	6·18
Sauerstoff	49·38
	100·00

Dividirt man diese Zahlen mit den betreffenden Atomgewichten, so erhält man das atomistische Verhältniss

$$\frac{44·44}{12} = 3·703$$

$$\frac{6·18}{1} = 6·180$$

$$\frac{49·38}{16} = 3·086$$

Das einfachste Verhältniss zwischen diesen Quotienten ist 6 : 10 : 5; da es bis jetzt nicht möglich war, aus den chemischen Metamorphosen des Stärkmehls einen Schluss auf seine Moleculargrösse zu machen, so muss man, so lange dies nicht geschehen kann, seine Zusammensetzung durch die Formel $C_6H_{10}O_5$ ausdrücken oder, da das chemische Verhalten dieses Körpers zeigt, dass es ein sehr hohes Moleculargewicht haben und seine Formel ein Multiplum der einfachsten sein muss, schreibt man $x(C_6H_{10}O_5)$.

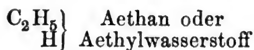
Empirische Formeln, rationelle Formeln, Constitutionsformeln.

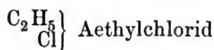
Die Formel, durch welche man eine Verbindung darstellt, drückt die Moleculargrösse derselben aus. Auf einfachste Weise schreibt man sie so, dass man die Atomzeichen und deren Zahl nebeneinander stellt, z. B.:

C_2H_6	Aethan
C_2H_5Cl	Aethylchlorid
C_2H_6O	Aethylalkohol
C_2H_7N	Aethylamin
$C_4H_{10}O$	Diäthyläther
$C_2H_4O_2$	Essigsäure
C_2H_3OCl	Acetylchlorid
$C_2H_3ClO_2$	Chloressigsäure
$C_4H_8O_2$	Aethylacetat
C_2H_4	Aethylen
$C_2H_4Cl_2$	Aethylenchlorid
$C_2H_6O_2$	Aethylenalkohol
$C_2H_4O_3$	Glycolsäure
$C_2H_2O_4$	Oxalsäure

Man nennt solche Formeln empirische Molecularformeln. Bei der ausserordentlich grossen Anzahl der Kohlenstoffverbindungen aber, bei welchen ausserdem noch so viele Fälle von Isomerie vorkommen, d. h. Verbindungen, die bei gleicher procentiger Zusammensetzung ganz verschieden chemische und physikalische Eigenschaften besitzen, stellt sich die Nothwendigkeit ein, sich neben diesen empirischen Formeln noch anderer zu bedienen, welche man rationelle Formeln nennt. Dieselben sollen ausdrücken, in welcher Beziehung der betreffende Körper zu anderen Verbindungen steht und so uns eine Vorstellung seiner chemischen Natur geben.

Die Aethylverbindungen enthalten alle eine gemeinschaftliche Atomgruppe, das einwerthige Radical Aethyl, C_2H_5; um dies auszudrücken, kann man die, welche oben angeführt worden sind, durch folgende rationelle Formeln darstellen:







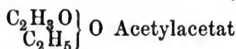


Dieselben zeigen, dass, wenn im Aethylwasserstoff ein Atom Chlor ein Atom Wasserstoff ersetzt, Aethylchlorid entsteht und dass, wenn die einwerthigen Gruppen OH und NH_2 Wasserstoff vertreten, man Aethylalkohol und Aethylamin erhält. Die Formel für Alkohol zeigt aber weiter auch, dass dieser Körper sich vom Wasser auf die Weise ableitet, dass Wasserstoff darin

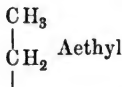
durch Aethyl ersetzt ist, und aus der Formel des Aethylamins geht hervor, dass diese Verbindung eine dem Ammoniak analoge Constitution hat. Der Wasserstoff in der Gruppe HO im Alkohol kann ebenfalls durch Aethyl ersetzt werden; man erhält so Diäthyläther, $C_4H_{10}O$, der die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ hat und betrachtet werden kann als Wasser, in welchem aller Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist. Durch Oxydation von Alkohol bildet sich Essigsäure, $C_2H_4O_2$, eine einbasische Säure, die sich vom Aethylalkohol dadurch unterscheidet, dass sie an der Stelle von 2 Atomen Wasserstoff ein Atom Sauerstoff enthält. Das Acetylchlorid steht genau in derselben Beziehung zur Essigsäure, wie das Aethylchlorid zu Alkohol. In dem Hydroxyl der Essigsäure kann man, wie in dem des Alhohols, den Wasserstoff durch Aethyl ersetzen und es entsteht Aethylacetat. Man kann daher diese drei Verbindungen durch folgende rationelle Formeln darstellen:



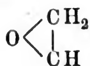


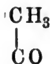


Das einwerthige Radical Acetyl, C_2H_3O, bildet eine grosse Anzahl von Verbindungen; seine Formel zeigt uns, dass es aus Aethyl in der Weise entstanden ist, dass 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des zweiwerthigen Sauerstoffs ersetzt worden sind; das Aethyl enthält nun 5 Atome Wasserstoff und seine Constitution lässt sich auf folgende Weise darstellen:



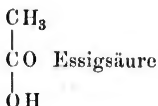
Was ist nun die Constitution des Acetyls? Dasselbe kann entweder sich so bilden, dass sich von jedem der zwei Kohlenstoffatome ein Atom Wasserstoff loslöst oder dass 2 Wasserstoffatome austreten, welche mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind. Das Acetyl kann also in dreierlei Weise constituirt sein:

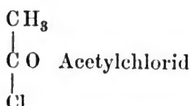




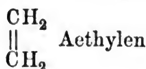


Aus allen Metamorphosen der Acetylverbindungen geht nun mit Bestimmtheit hervor, dass in ihnen die Gruppe CH_3 enthalten ist; die zweite der obigen Formeln giebt also die Constitution des Acetyls, und um diese chemischen Beziehungen der Acetylverbindungen durch die Formel anzudeuten, muss man sich der folgenden weiter aufgelösten rationellen Formeln bedienen:

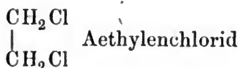




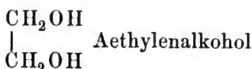
Entzieht man dem Aethylwasserstoff zwei Atome Wasserstoff, so entsteht Aethylen, C_2H_4, die 2 Atome Kohlenstoff, welche im Aethylwasserstoff gegenseitig mit je einer Verbindungseinheit vereinigt waren, sind jetzt doppelt gebunden:



Lässt man Chlor auf Aethylen einwirken, so geht die doppelte Bindung wieder in die einfache über, indem sich Aethylenchlorid bildet:



Ersetzt man das Chlor in dieser Verbindung durch Hydroxyl, so erhält man den Aethylenalkohol:

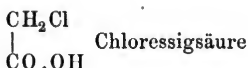


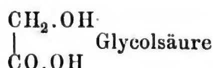
Die Aethylenverbindungen können aber in einfacherer Weise dargestellt werden:

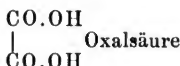


Diese letzteren Formeln drücken dann nur aus, dass in beiden Verbindungen die Gruppe C_2H_4 enthalten ist, welche als zweiwerthiges Radical auftritt.

Wird Aethylenalkohol oxydirt, so bildet sich als erstes Product Glycolsäure, $C_2H_4O_3$; derselbe Körper kann auch aus der Essigsäure erhalten werden, indem man auf dieselbe Chlor einwirken lässt, wodurch Chloressigsäure entsteht. Bei dieser Reaction wird ein Atom Wasserstoff in der Gruppe CH_3 durch Chlor ersetzt; unter dem Einfluss von Aetzkali wird das Atom Chlor wieder entfernt; an seine Stelle tritt Hydroxyl und es entsteht Glycolsäure. Die Glycolsäure kann weiter zu Oxalsäure, $C_2H_2O_4$, oxidirt werden, wobei die 2 letzten Atome Wasserstoff der Aethylengruppe durch Sauerstoff ersetzt werden. Die Constitution dieser Säuren kann daher folgendermassen dargestellt werden:





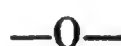


In manchen Fällen kann es geeignet sein, solche Constitutionsformeln noch mehr aufzulösen, um gewisse Beziehungen zu anderen Körpern deutlicher hervortreten zu lassen. Die Anzahl der Verbindungseinheiten der Elemente lassen sich in folgender Weise durch Linien bezeichnen:

Wasserstoff



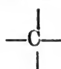
Sauerstoff



Stickstoff

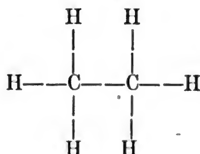


Kohlenstoff

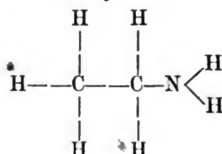


Mit Hülfe dieser Zeichen ergeben sich dann vollständig aufgelöste Constitutionsformeln, z. B.:

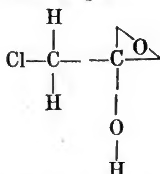
Aethan



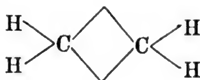
Aethylamin



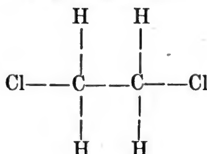
Chloressigsäure



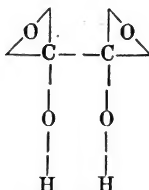
Aethylen



Aethylenchlorid



Oxalsäure



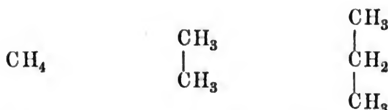
Es ist selbstverständlich, dass durch solche Formeln nicht die räumliche Lagerung der Atome, von der wir ja durchaus nichts wissen, dargestellt werden soll, sondern sie sollen nur bezwecken, eine Vorstellung zu geben, wie die Anziehungen der einzelnen Atome, welche das Molecül bilden, gegen einander vertheilt sind.

Isomerie.

Kohlenstoffverbindungen, welche bei gleicher Zusammensetzung verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften haben, nennt man isomer. Die Isomerie kann durch verschiedene Ursachen bedingt sein.

1. Isomerie im engeren Sinne. Die hierhergehörigen Verbindungen enthalten im Molecül dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen unter einander verbunden. Es ist leicht einzusehen, dass bei den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe Fälle von Isomerie nur dadurch hervorgerufen werden können,

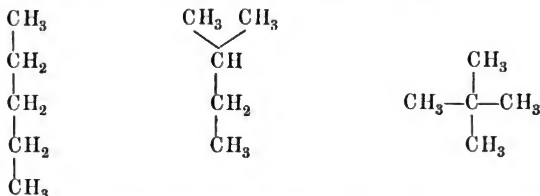
dass die Kohlenstoffatome eine verschiedene Stellung gegeneinander einnehmen und daher die 3 ersten Glieder keine Isomeren haben:



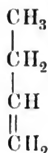
Das vierte Glied nun leitet sich von dem dritten dadurch ab, dass in dem letzteren ein Atom Wasserstoff durch Methyl, CH_3, ersetzt wird. Diese Ersetzung kann nun entweder an einem der am Ende der Kette liegenden Kohlenstoffatome stattfinden oder an dem mittleren; es können demnach 2 Kohlenwasserstoffe von der Formel C_4H_{10} existiren und man kennt in der That diese 2 Isomeren, deren Constitution die folgende ist:

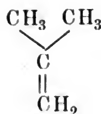


Vom nächsten Gliede sind 3 Isomere möglich:



Bei den höheren Gliedern steigt die Zahl der möglichen Isomerien sehr rasch. In derselben Weise entstehen isomere Körper in der Aethylen- und Acetylenreihe. Bei diesen wasserstoffärmeren Verbindungen wird aber die Anzahl der möglichen Isomerien noch dadurch vergrössert, dass Wasserstoffatome an verschiedenen Stellen fehlen können; so können 3 Isomere, C_4H_8, existiren:





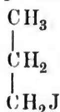
In ähnlicher Weise entstehen die Isomerien anderer Kohlenwasserstoffe. Vom Benzol leiten sich eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen dadurch ab, dass Wasserstoff durch kohlenstoffhaltige Radicale ersetzt wird. Bringt man z. B. an die Stelle von einem Atom Wasserstoff das Radical Aethyl, so erhält man Aethylbenzol, welches isomer ist mit Dimethylbenzol oder Benzol, in welchem zweimal Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist:



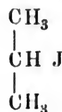
Die anderen Kohlenstoffverbindungen leiten sich, wie schon erwähnt, von den Kohlenwasserstoffen dadurch ab, dass ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Elemente oder Radicale ersetzt sind. Je nachdem nun eine derartige Substitution an verschiedenen Kohlenstoffatomen stattfindet, ergeben sich eine grosse Anzahl von Isomerien, wie die nachstehenden Formeln, in denen einige der einfacheren Fälle dargestellt sind, zeigen:

Propyljodid, C_3H_7J.

1. primäres

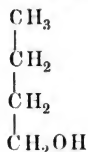


2. secundäres

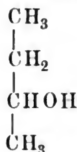


Butylalkohol, C_4H_9OH.

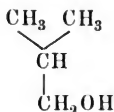
1. normaler



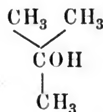
2. secundärer



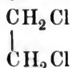
3. aus Fuselöl

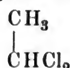


4. tertiärer



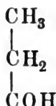
Aethylenchlorid $C_2H_4Cl_2$ Aethylidenchlorid

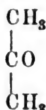


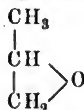


C_3H_6O

Propionaldehyd Aceton Propylenoxid

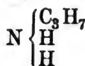


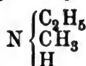




2. Metamerie. Körper, die bei gleicher procentiger Zusammensetzung dasselbe Moleculargewicht haben, können auch dadurch entstehen, dass verschiedene Radicale durch mehrwerthige Elemente mit einander vereinigt sind; solche Fälle sind ausserordentlich zahlreich. So lassen sich z. B. im Ammoniak die drei Wasserstoffatome eines nach dem andern durch Alkoholradicale ersetzen; so kennt man die folgenden metameren Amine von der Formel C_3H_9N:

Propylamin Aethylmethylamin Trimethylamin



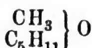


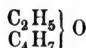


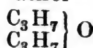
Wird in einem Alkohol der Wasserstoff des Hydroxyls durch ein Alkoholradical ersetzt, so entstehen Verbindungen, welche man Aether nennt und die unter sich und mit einem Alkohol metamer sein können. Die allgemeine Formel $C_6H_{14}O$ kommt z. B. nachstehenden Verbindungen zu:

Hexylalkohol Methyl-Amyläther Aethylbutyläther Dipropyläther



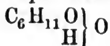


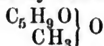


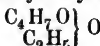


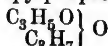
Besonders zahlreich sind Fälle von Metamerie bei den Aethern der fetten Säuren, die dadurch entstehen, dass der mit Sauerstoff verbundene Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt wird:

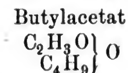
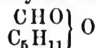
Capronsäure Methylvalerat Aethylbutyrat Propylpropionat









Butylacetat	Amylformiat
 $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_4H_9 \end{matrix}\right\} O$	 $\left.\begin{matrix} CHO \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} O$

3. Polymerie. Verbindungen, welche bei gleicher procentiger Zusammensetzung verschiedene Moleculargewichte haben, werden polymer genannt. Ein hierhergehöriges sehr ausgezeichnetes Beispiel sind die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe mit der allgemeinen Formel C_nH_{2n}:

C_2H_4 Aethylen
C_3H_6 Propylen
C_4H_8 Butylen
C_5H_{10} Amylen u. s. w.

Ebenfalls polymer sind:

C_2H_2	Acetylen	CH_2O	Formylaldehyd
C_6H_6	Benzol	$C_2H_4O_2$	Essigsäure
C_8H_8	Styrol	$C_3H_6O_3$	Milchsäure
$C_{10}H_{10}$	Naphtalinwasserstoff	$C_6H_{12}O_6$	Traubenzucker

---

Physikalische Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen.

1. Specifisches Gewicht. Früher schon wurde ausführlich erörtert, dass das specifische Gewicht gasförmiger Körper oder ihre Dampfdichte in inniger Beziehung zu dem Moleculargewicht steht. Gleiche Raumtheile verschiedener Gase enthalten eine gleiche Anzahl von Molecülen oder alle Gase haben dasselbe specifische Volum.

Auch bei flüssigen Körpern hat man gesetzmässige Beziehungen zwischen dem specifischen Gewicht einerseits und dem Moleculargewicht und der chemischen Constitution andererseits beobachtet; dieselben werden am deutlichsten erkannt, wenn man die specifischen Volume der Flüssigkeiten mit einander vergleicht. Das specifische Volum eines flüssigen Körpers er-

hält man, wenn man sein Moleculargewicht durch das specifische Gewicht dividirt. Da aber wegen der Ausdehnung durch Wärme Körper bei verschiedener Temperatur auch verschiedene specifische Gewichte haben, so darf man die specifischen Volumen von Flüssigkeiten nicht bei irgend einer beliebigen Temperatur vergleichen. Es hat sich herausgestellt, dass dieselben nur vergleichbar sind für Temperaturen, bei welchen die Dämpfe der Flüssigkeiten dieselbe Tension haben, wie z. B. bei den Siedepunkten.

Der Aethylalkohol hat bei seinem Siedepunkt 78·4⁰ das specifische Gewicht 0·7360; sein specifisches Volum ist daher:

$$\frac{46}{0{\cdot}7360} = 62{\cdot}5$$

d. h. 46 Gramme Alkohol haben bei 78·4⁰ ein Volum von 62·5 C. C.

Aus den Vergleichungen der specifischen Volume haben sich nun folgende Gesetzmässigkeiten ergeben.

1. In homologen Reihen entspricht die Differenz CH_2 einer Differenz von 22 im specifischen Volum:

	Formel	Moleculargewicht	spec. Vol.	Differenz
Ameisensäure	CH_2O_2	46	42	
				22
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	64	
				22
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	74	86	
				22
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88	108	
				22
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	102	130	

Es folgt hieraus, dass die Atomgruppe CH_2 in flüssigen Verbindungen das specifische Volum 22 hat.

2. Verbindungen, von denen eine, im Vergleich mit einer anderen zweimal so viel Wasserstoffatome mehr enthält, als Kohlenstoffatome weniger, haben dasselbe specifische Volum. Ein Atom Kohlenstoff hat demnach dasselbe specifische Volum wie zwei Atome Wasserstoff:

Octan	C_8H_{18}	114	187
Cymol	$C_{10}H_{14}$	134	187
Aethyläther	$C_8H_{10}O$	74	106·8
Phenol	C_6H_6O	94	106·8

Da die Gruppe CH_2 das specifische Volum 22 hat und das specifische Volum des Kohlenstoffs doppelt so gross ist, als das des Wasserstoffs, so folgt, dass dem Kohlenstoff das specifische Volum 11 und dem Wasserstoff 5·5 zukommt.

3. Isomere und metamere Körper haben häufig dasselbe specifische Volum; eine Ausnahme davon machen einige Sauerstoffverbindungen, während demnach in flüssigen Verbindungen das specifische Volum des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs stets dasselbe ist, zeigt der Sauerstoff verschiedene specifische Volumen; es hängt dies, wie sich bei näherer Untersuchung gezeigt hat, davon ab, auf welche Art der Sauerstoff mit Kohlenstoff verbunden ist. Wenn der Sauerstoff mit einem Atome Kohlenstoff nur mit einer Verbindungseinheit vereinigt ist, wie in den Alkoholen, so hat er das specifische Volum 7·8; ist er dagegen mit seinen zwei Verbindungeinheiten mit derselben Kohlenstoffgruppe vereinigt, so ist sein specifisches Volum 12·2.

In derselben Weise hat man gefunden, dass einfach gebundener Schwefel ein kleineres specifisches Volum hat (23), als der, welcher mit Kohlenstoff mit seinen zwei Verbindungseinheiten vereinigt ist (28·6). Das specifische Volum des Stickstoffs in den flüchtigen Basen ist 2·3, im Cyan, CN, aber 17 und wenn mit Sauerstoff verbunden, wie in der Nitrogruppe, NO_2, ist es 17·4. Die specifischen Volume der Elemente der Chlorgruppe sind ebenfalls ermittelt worden: Cl = 22·8, Br = 27·8, J = 37·5.

Aus diesen Zahlen kann man einfach das specifische Volum eines flüssigen Körpers berechnen. Die folgende Zusammenstellung zeigt, dass die berechneten specifischen Volumen nahe mit den durch Versuche ermittelten übereinstimmen:

Specifisches Volum beim Siedepunkt.

	Gefunden:		Berechnet:	
Wasser	H_2O	18·8	2 × 5·5 + 7·8	= 18·8
Ameisensäure	CHO.OH	41·8	11 + 2 × 5·5 + 7·8 + 12·2	= 42
Aethylalkohol	$C_2H_5.OH$	62·5	2 × 11 + 6 × 5·5 + 7·8	= 62·8
Aceton	$CO(CH_3)_2$	77·6	3 × 11 + 6 × 5·5 + 12·2	= 78·2
Mercaptan	$C_2H_5.SH$	76·1	2 × 11 + 6 × 5·5 + 23	= 78
Anilin	$C_6H_5.NH_2$	106·8	6 × 11 + 7 × 5·5 + 2·3	= 106·8
Acetonitril	C_2H_5CN	77·2	3 × 11 + 5 × 5·5 + 17	= 77·5
Aethylnitrat	$C_2H_5NO_3$	90·1	2 × 11 + 5 × 5·5 + 3 × 7·8 + 17·4	= 90·3
Chloroform	$CHCl_3$	84·8	11 + 5·5 + 3 × 22·8	= 84·9
Brom	Br	28·1	. . . .	27·8
Acethylenbromid	$C_2H_4Br_2$	99	2 × 11 + 4 × 5·5 + 2 × 27·8	= 99·6
Aethyljodid	C_2H_5J	86·4	2 × 11 + 5 × 5·5 + 37·5	= 87

Die specifischen Volume fester Körper zeigen ebenfalls gesetzmässige Beziehungen zu den Moleculargewichten und der chemischen Zusammensetzung. Bis jetzt sind aber nur wenige feste Kohlenstoffverbindungen in dieser Hinsicht untersucht worden, sondern nur fast ausschliesslich die unorganischen Verbindungen der anderen Elemente.

Aggregatszustände der Kohlenstoffverbindungen. Schmelzpunkt und Siedepunkt. Nur verhältnissmässig wenige Kohlenstoffverbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig; die meisten treten im flüssigen oder starren Zustande auf. Eine grosse Anzahl verändert beim Erhitzen ihren Aggregatszustand; feste Körper schmelzen und Flüssigkeiten sieden und verflüchtigen sich ohne Zersetzung; es giebt aber auch viele, auf die eine Zufuhr von Wärme chemisch verändernd wirkt; es findet Zersetzung statt und das Molecül zerfällt unter Bildung einer kleineren oder grösseren Anzahl von neuen Verbindungen. Im Allgemeinen ist ein Körper um so leichter flüchtig, je einfacher sein Molecül constituirt ist, und je complicirter dasselbe ist, um so leichter wird der Körper beim Erhitzen zersetzt.

So ist der Formylaldehyd, CH_2O, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig; von seinen Polymeren ist die Essigsäure, $C_2H_4O_2$, eine bei 118° ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit; die Milchsäure, $C_3H_6O_3$, kommt erst bei 200° ins Kochen und zerlegt sich dabei zum grossen Theil, und der Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$, ist überhaupt nicht flüchtig, sondern zersetzt sich vollständig beim Erhitzen.

Bei chemisch ähnlichen Körpern stehen Schmelzpunkt und Siedepunkt in einfacher Beziehung zu der Zusammensetzung; bei homologen Reihen steigen dieselben mit der Zunahme an Kohlenstoff. Vergleicht man in diesen Reihen die Körper, die eine analoge Constitution haben, so findet man häufig, dass einem jeden Zuwachs von CH_2 eine gleiche Zunahme des Siedepunktes entspricht. Bei verschiedenen Reihen sind aber diese Siedepunktsdifferenzen verschieden, wie folgende Beispiele zeigen:

			Unterschied
Pentan	C_5H_{12}	38·5°	
			31
Hexan	C_6H_{14}	69·5°	
			31
Heptan	C_7H_{16}	100·5°	

			Unterschied
Benzol	C_6H_6	82°	
			29
Methylbenzol	C_7H_8	111°	
			28
Dimethylbenzol	C_8H_{10}	139°	
			27
Trimethylbenzol	C_9H_{12}	166°	

			Unterschied				Unterschied
Aethylalkohol	C_2H_6O	78°	19	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	118°	22
Propylalkohol	C_3H_8O	97°	18	Propionsäure	$C_3H_6O_2$	140°	22
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	115°	19°	Buttersäure	$C_4H_8O_2$	162°	22°
Pentylalkohol	$C_5H_{12}O$	134°		Pentylsäure	$C_5H_{10}O_2$	184°	

Isomere Körper sieden bei verschiedenen Temperaturen:

Empirische Formel	C_6H_{14}	Siedepunkt
Hexan	C_6H_{14}	69·5°
Dimethyläthylmethan	$CH\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right.$	62°
Tetramethyläthan	$C_2H_2(CH_3)_4$	58°

Empirische Formel	C_9H_{12}	Siedepunkt
Propylbenzol	$C_6H_5C_3H_7$	153°
Aethylmethylbenzol	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right.$	159°
Trimethylbenzol	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$	166°

Empirische Formel	$C_4H_{10}O$	Siedepunkt
Normaler Butylalkohol	$C_4H_9.OH$	115°
Isobutylalkohol	$C_2(CH_3)_2H_3.OH$	108°
Secundärer Butylalkohol	$CH.OH\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right.$	96°
Tertiärer Butylalkohol	$C.OH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$	82°

Dagegen findet man, dass metamere Verbindungen, die eine analoge chemische Constitution haben, häufig denselben Siedepunkt haben:

Empirische Formel	$C_4H_8O_2$	Siedepunkt
Methylpropionat	$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_3H_5O\end{matrix}\right\}O$	
Aethylacetat	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$	74°
Propylformat	$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\CHO\end{matrix}\right\}O$	

Wasserstoffärmere Verbindungen sieden höher, als wasserstoffreichere:

Aethylamyl	Heptylen	Oenanthyliden	Toluol
C_7H_{16}	C_7H_{14}	C_7H_{12}	C_7H_8
92°	95°	107°	111°
Diamylen	Terpen	Cymol	Naphtalin
$C_{10}H_{20}$	$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{14}$	$C_{10}H_8$
160°	160°	175°	218°

Die Kohlenwasserstoffe sieden niedriger, als ihre Derivate, und der Siedepunkt der letzteren liegt um so höher, je mehr Wasserstoff ersetzt ist. Der Eintritt ein und desselben Elementes erhöht den Siedepunkt bei verschiedenen Körpern in sehr verschiedener Weise; bestimmte Regeln sind bis jetzt nicht nachgewiesen:

Aethan	Aethylamin	Aethylchlorid
C_2H_6	$C_2H_5NH_2$	C_2H_5Cl
Gas	18·5°	12°
Aethylalkohol	Aethylenchlorid	Aethylenalkohol
C_2H_5OH	$C_2H_4Cl_2$	$C_2H_4(OH)_2$
78·4°	82·5°	197·5°

Essigsäure	Chloressigsäure
$C_2H_3O . OH$	$C_2H_2ClO . OH$
118°	186°

Benzol	Anilin	Chlorbenzol	Phenol
C_6H_6	$C_6H_5NH_2$	C_6H_5Cl	C_6H_5OH
82°	185°	135°	184°
Nitrobenzol	Bichlorbenzol	Trichlorbenzol	Diamidobenzol
$C_6H_5NO_2$	$C_6H_4Cl_2$	$C_6H_3Cl_3$	$C_6H_4(NH_2)_2$
205°	172°	210°	287°

Verhalten zum Licht. Wenn ein Lichtstrahl aus einem Mittel in ein anderes übergeht, so wird derselbe bekanntlich von seiner Richtung abgelenkt oder gebrochen. Diese Ablenkung ist bei verschiedenen Körpern verschieden; aber für je zwei Mittel steht der Sinus des Einfallswinkels in einem constanten Verhalten zum Sinus des Brechungswinkels. Bezeichnet man mit i den Einfallswinkel und mit r den Brechungswinkel, so lässt sich das Brechungsgesetz ausdrücken durch:

$$\frac{\sin i}{\sin r} = n$$

Die Constante n nennt man den Brechungsindex. Wenn man kurzweg von dem Brechungsindex einer Substanz spricht, so versteht man darunter das Verhältniss, welches stattfindet, wenn ein Lichtstrahl aus der Luft in den betreffenden Körper übergeht. Der Brechungsindex eines Körpers ändert sich mit der Temperatur; ebenso das specifische Gewicht d und zwar beide in der Art, dass der Werth $\frac{n-1}{d}$, welchen man das specifische Brechungsvermögen nennt, stets constant bleibt. Multiplicirt man diesen Werth mit dem Moleculargewicht eines Körpers, so erhält man das moleculare Brechungsvermögen desselben oder sein Refractionsäquivalent, welches abhängig ist von der chemischen Zusammensetzung der Substanz. Die Beziehungen zwischen dem molecularen Brechungsvermögen und Zusammensetzung sind besonders ausführlich untersucht für flüssige Kohlenstoffverbindungen aus der grossen Gruppe der Fettkörper und der damit verwandten wasserstoffärmeren Verbindungen. Die wichtigsten Resultate, welche sich dabei ergeben haben, sind:

1. Isomere und metamere Körper, d. h. solche, die bei gleicher Zusammensetzung dasselbe Moleculargewicht besitzen, haben dasselbe specifische und folglich auch moleculare Brechungsvermögen.

2. In homologen Reihen steigt mit der Zunahme von CH_2 das moleculare Brechungsvermögen um 7·6.

3. Ein Körper, der sich von einem anderen durch einen Mehrgehalt von H_2 unterscheidet, hat ein um 2·6 grösseres moleculares Brechungsvermögen.

4. Für eine jede Säure der Reihe $C_n H_{2n} O_2$ beträgt dasselbe $7{\cdot}6\, n + 6$.

Es ergiebt sich hieraus, dass in diesen flüssigen Kohlenstoffverbindungen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff dasselbe specifische und folglich auch atomistische Brechungsvermögen besitzen. Das letztere lässt sich aus obigen Zahlen leicht ableiten; man findet daraus für:

	Atomisches Brechungsvermögen
Kohlenstoff	5
Wasserstoff	1·3
Sauerstoff	3

Kennt man also die Zusammensetzung einer Flüssigkeit,

welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt ist, so kann man leicht ihr moleculares Brechungsvermögen finden und die so berechnete Zahl zeigt genaue Uebereinstimmung mit dem Werthe, den man mit Hülfe des Brechungsindex ermitteln kann. Folgende Beispiele mögen zur Erläuterung dienen. Die Beobachtungen wurden auf die Art angestellt, dass ein aus Glasplatten verfertigtes Hohlprisma mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt wurde und man durch dasselbe die Ablenkung der gelben Natriumlinie beobachtete. Die Temperatur bei allen Versuchen betrug 20°.

Aethylalkohol C_2H_6O. $d = 0·7964$. $n = 1·3606$

$$\frac{n-1}{d} = 0·4528$$

Multiplicirt man die letztere Zahl mit 46, dem Moleculargewichte des Alkohols, so findet man das moleculare Brechungsvermögen = 20·8. Aus der chemischen Formel ergiebt sich dasselbe:

$$2 \times 5 + 6 \times 1·3 + \overset{3}{6} = 20·8.$$

Essigsäure $C_2H_4O_2$ $d = 1·053.$ $n = 1·3720$

$$\frac{n-1}{d} = 0·3533 \qquad 60 \times 0·3533 = 21·2$$

Aus der Formel berechnet:

$$2 \times 5 + 4 \times 1·3 + 2 \times 3 = 21·2$$

Aethylacetat $C_4H_8O_2$ $d = 0·8977$ $n = 1·3715$

$$\frac{n-1}{d} = 0·4138 \qquad 88 \times 0·4138 = 36·4$$

Buttersäure $C_4H_8O_2$ $d = 0·9608$ $n = 1·3973$

$$\frac{n-1}{d} = 0·4135 \qquad 88 \times 0·4135 = 36·4$$

Die beiden letzteren Verbindungen sind metamer; sie haben deshalb dasselbe specifische und moleculare Brechungsvermögen; letzteres ist aus der Formel berechnet:

$$4 \times 6 + 4 \times 1·3 + 2 \times 3 = 36·4.$$

Bei Gemischen ist das specifische Brechungsvermögen das Mittel aus den specifischen Brechungsvermögen der Bestandtheile der Mischung. Es kommt nun häufig der Fall vor, dass solche Gemenge wie zwei Alkohole oder zwei fette Säu-

ren sich auf chemischem Wege nicht von einander trennen lassen oder dass die Trennung mit den grössten Schwierigkeiten verbunden ist. Eine Elementaranalyse der Mischung kann nur dann einigermaassen entscheidende Ergebnisse zur Berechnung der Mengenverhältnisse der Bestandtheile geben, wenn diese in dem Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff stark von einander abweichen. Für die Analyse solcher Mischungen giebt nun die Beobachtung des specifischen Brechungsvermögen der Mischung und ihrer Bestandtheile ein vortreffliches Mittel ab, um die Zusammensetzung festzustellen.

Gemisch aus Aethylalkohol und Wasser:

	$\frac{n-1}{d}$
Aethylalkohol	= 0·4528
Wasser	= 0·3324
Mischung	= 0·4225

Nennt man die Menge des Alkohols in 100 Theilen x und die des Wassers y, so hat man folgende zwei Gleichungen:

$$x + y = 100$$
$$0{\cdot}4528\,x + 0{\cdot}3324\,y = 0{\cdot}4225 \times 100$$

Hieraus findet man: $x = 74{\cdot}84$
$y = 25{\cdot}16$
100·00

Das Gemisch war aber zusammengesetzt worden aus:

Alkohol	74·9
Wasser	25·1
	100·0

Aethylalkohol und Amylalkohol.

$$\text{Aethylalkohol} = \frac{n-1}{d}\ 0{\cdot}4528$$
$$\text{Amylalkohol} = 0{\cdot}5033$$
$$\text{Mischung} = 0{\cdot}4940$$
$$x + y = 100$$
$$x\ 0{\cdot}4528 + y\ 0{\cdot}5033 = 49{\cdot}4$$
$$y = 81{\cdot}5$$
$$x = 18{\cdot}4$$

Die Flüssigkeit war zusammengemischt worden aus:

Amylalkohol	81·3
Aethylalkohol	18·7
	100·0

Mit Hülfe der optischen Analysen kann man aber nicht bloss die Zusammensetzung von Gemischen, sondern auch die chemischen Verbindungen ermitteln, indem man das specifische Brechungsvermögen der Elemente zu Hülfe zieht. Diese Methode hängt indess ganz davon ab, wie genau diese Werthe ermittelt sind. Die Zahl für Sauerstoff ist noch etwas unsicher, dagegen für Kohlenstoff und Wasserstoff sind diese Werthe genauer bestimmt und man erhält daher nur gute Ergebnisse bei der Analyse von Kohlenwasserstoffen. Für Amylen, C_5H_{10}, wurde gefunden: $d = 0·6733$, $n = 1·3706$, folglich ist $\frac{n-1}{d} = 0·5504$.

Der Werth von $\frac{n-1}{d}$ für Kohlenstoff ist $\frac{5}{12}$ oder genauer 0·4220 und für Wasserstoff 1·3016. Bezeichnet man den Procentgehalt an Wasserstoff mit x und den an Kohlenstoff mit y, so findet man aus folgenden Gleichungen deren Zahlenwerthe:

$$x + y = 100$$
$$x\ 1·3016 + y\ 0·4220 = 55·04$$
$$x = 14·6 \quad y = 85·4$$

Berechnete Zusammensetzung von C_5H_{10}	Optische Analyse ergab:
C = 85·7	85·4
H = 14·3	14·6
100·0	100·0

Wie schon erwähnt finden die hier dargelegten Beziehungen zwischen dem Brechungsvermögen und der Zusammensetzung nur statt in der Gruppe der Fettkörper und der damit verwandten wasserstoffärmeren Verbindungen. Bei den kohlenstoffreicheren Verbindungen hat man bis jetzt nur nachgewiesen, dass ihr ~~atomistisches~~ Brechungsvermögen höher ist, als das nach den obigen Regeln berechnete, und zwar um so höher, je dichter die Kohlenstoffatome an einander gelagert sind.

Circularpolarisation. — Viele Kohlenstoffverbindungen besitzen das Vermögen, die Polarisationsebene des Lich-

tes zu drehen; dieses Drehungsvermögen oder die optische Wirksamkeit wurde bis jetzt nur bei Körpern beobachtet, welche während des Lebensprocesses gebildet oder aus solchen durch chemische Metamorphosen erhalten worden sind. Fast alle optisch wirksamen Substanzen krystallisiren in hemiëdrischen Formen. Ein und derselbe Körper kann in zwei optisch wirksamen Modificationen auftreten, in einer rechtsdrehenden und einer linksdrehenden und in diesen Fällen treten die hemiëdrischen Flächen der Krystalle in der Weise auf, dass sie bei der einen Modification in Beziehung auf andere Flächen nach rechts hin auftreten und bei der anderen Modification auf dieselben Flächen bezogen nach links hin liegen, so dass der eine Krystall als das Spiegelbild des anderen erscheint. So kennt man eine rechtsdrehende und eine linksdrehende Weinsäure, die beide im Pflanzenreich vorkommen, ausserdem existirt noch eine optisch unwirksame Weinsäure, welche man künstlich aus optisch unwirksamen Körpern darstellen und aus den Elementen durch Synthese erhalten kann.

Nicht nur im festen Zustande zeigen diese Körper die Eigenschaft der Circularpolarisation, sondern auch in Lösung und auch viele flüssige Verbindungen besitzen dieses optische Drehungsvermögen, wie Amylalkohol, Terpentinöl etc.

Diese optische Eigenschaft hat eine wichtige praktische Verwendung gefunden; der Rohrzucker nämlich gehört zu dieser Classe von Verbindungen und es lässt sich der Gehalt einer Zuckerlösung durch einfache Messung des Drehungswinkels der Polarisationsebene genau ermitteln. Diese optische Saccharimetrie wird später beim Zucker näher erläutert werden.

Farbe der Kohlenstoffverbindungen. Die meisten Kohlenstoffverbindungen sind in reinem Zustande farblos. Es giebt aber auch eine nicht unbedeutende Anzahl, welche sich durch charakteristische Färbungen auszeichnen und von denen manche als wichtige Farbstoffe Verwendung finden, wie Indigo, die Farbstoffe der Krappwurzel und der Cochenille und die künstlich dargestellten Anilinfarben. Die Färbung solcher Körper scheint von der chemischen Constitution abhängig zu sein; dieselben enthalten gewisse Elemente, wie Sauerstoff und Stickstoff, in einer eigenthümlichen Weise verbunden. Weiteres über diesen Gegenstand soll bei den betreffenden Verbindungen näher erörtert werden.

Geruch und Geschmack. Der Geruch flüchtiger Koh-

lenstoffverbindungen ist sehr wechselnd. Als bekannte Beispiele mögen erwähnt werden: Weingeist, Aether, Essigäther, Essigsäure, Chloroform, Terpentinöl, Campher, Bergamottöl etc. Körper von ähnlicher chemischer Constitution zeigen oft grosse Uebereinstimmung im Geruch. So z. B. besitzen die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} alle genau denselben schwach ätherischen Geruch, der nur stärker oder schwächer hervortritt, je nachdem die Substanz mehr oder weniger flüchtig ist. Die Aether der fetten Säuren zeigen den Geruch verschiedener Obstarten und finden deshalb in der Conditorei Verwendung. Die meisten Schwefelverbindungen, in welchen dieses Element nicht mit Sauerstoff verbunden ist, riechen sehr widerlich und der Geruch von vielen Chloriden ist dem des Chloroforms sehr ähnlich. Beziehungen zwischen Geruch und chemischen Eigenschaften sind im Ganzen bis jetzt wenig aufgefunden worden; es mag indess erwähnt werden, dass die Amine oder zusammengesetzten Ammoniake alle einen an Ammoniak erinnernden Geruch haben, und die meisten Aldehyde, Verbindungen, die grosse Neigung haben, sich mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden, zeichnen sich durch ihren eigenthümlich erstickenden Geruch aus.

Ebenso wechselnd wie der Geruch ist auch der Geschmack der Kohlenstoffverbindungen. Auch hier kommt häufig vor, dass analoge Constitution analogen Geschmack erzeugt. Die stickstoffhaltigen Pflanzenbasen, zu denen Chinin und Strychnin gehören, schmecken intensiv bitter, und die Alkohole mehrwerthiger Radicale, wie Glycerin, Mannit und Zucker, angenehm süss.

Löslichkeit. Viele Kohlenstoffverbindungen sind in Wasser mehr oder weniger leicht löslich; solche, die darin sich nicht auflösen, werden von Weingeist, Aether, Benzol, Essigsäure etc. gelöst und diese verschiedenen Lösungsmittel werden häufig benutzt, um Körper von einander zu trennen oder solche umzukrystallisiren. In homologen Reihen sind die niederen Glieder leichter in Wasser löslich als die höheren. So sind die Anfangsglieder der Reihen der einwerthigen Alkohole und fetten Säuren mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar und die höheren um so weniger löslich, je höher das Moleculargewicht. Alle Kohlenwasserstoffe sind in Wasser sehr wenig löslich oder ganz unlöslich; wird in denselben Wasserstoff durch HO oder Sauerstoff ersetzt, so nimmt die Löslichkeit zu und zwar um so mehr, je mehr Wasserstoff sub-

stituirt wird. Butylwasserstoff, C_4H_{10}, z. B. ist in Wasser fast unlöslich, Butylalkohol, C_4H_9OH, wenig löslich und Butylglycol, $C_4H_8(OH)_2$, leicht löslich. Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$, wird leichter von Wasser aufgenommen als Buttersäure, $C_4H_8O_2$, und Aepfelsäure, $C_4H_6O_5$, zieht Wasser in feuchter Luft an und zerfliesst.

Fractionirte Destillation.

Eine Operation, welche bei der Untersuchung von Kohlenstoffverbindungen sehr häufig vorgenommen wird, ist aus einem Gemische von flüchtigen Verbindungen die einzelnen Bestandtheile durch fractionirte Destillation abzuscheiden. Dieses Verfahren ist nur dann anwendbar, wenn die Siedepunkte der Bestandtheile ziemlich verschieden sind. Unterwirft man ein Gemisch zweier Flüssigkeiten von ungleichem Siedepunkte der Destillation, so bilden sich anfangs vorwiegend Dämpfe des leichter flüchtigen Körpers, denen sich unter fortwährender Steigerung des Siedepunktes nach und nach immer mehr Dämpfe der schwerer flüchtigen Substanz beimischen, und welche gegen das Ende hin vorwalten.

Nur wenn die Siedepunkte von zwei Flüssigkeiten sehr weit von einander abliegen, kann man durch eine einmalige Destillation eine ziemlich vollständige Trennung erreichen. Es geht dann zuerst bei beinahe constanter Siedetemperatur der flüchtigste Körper über und dann steigt die Temperatur rasch auf den Siedepunkt des hochsiedenden Körpers, der dann rein überdestillirt. In den meisten Fällen gelingt es nicht, durch eine einzige Destillation eine nur annähernde Trennung zu erreichen. Fängt man die Antheile des Destillates, welche innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen, z. B. zwischen je 5 oder 10^0, übergehen, gesondert auf, so enthält die erste Fraction vorzugsweise den flüchtigeren und die letzte den weniger flüchtigen Körper; aber der grösste Theil destillirt zwischen beiden Fractionen und die Zusammensetzung dieser Portionen nähert sich mehr der der ursprünglichen Mischung. Wie unvollkommen selbst Flüssigkeiten, deren Siedepunkte ziemlich weit von einander abliegen, durch eine Destillation von einander getrennt werden, zeigt nachstehendes Beispiel:

200 Gramme eines Gemisches von gleichen Theilen von Aethylalkohol (Siedepunkt 78^0) und Amylalkohol (Siedepunkt 132^0) wurden in einem langhalsigen Kolben der fractionirten Destil-

lation unterworfen und das Destillat in sieben Portionen aufgefangen. Die Flüssigkeit fing bei 80° an zu sieden, und der Siedepunkt stieg zuletzt auf 132°. Die Zusammensetzung der verschiedenen Fractionen wurde durch die optische Analyse ermittelt.

Siedepunkt	80°—90°	90°—100°	100°—110°	110°—120°
Gewicht der Fraction in Grammen	47	45	25	14
Aethylalkohol	88·1	82·0	61·5	52·4
Amylalkohol	19·9	18·0	38·5	47·9
	100·0	100·0	100·0	100·0

Siedepunkt	120°—130°	130°—131°	131°—123°
Gewicht der Fraction in Grammen	18	11	36
Aethylalkohol	18·4	4·5	0·2
Amylalkohol	81·6	95·5	99·8
	100·0	100·0	100·0

Als Rückstand im Kolben blieben 4 Grm. Amylalkohol. Die Ursache einer so unvollkommenen Trennung liegt vorzugsweise in der Tension flüchtiger Flüssigkeiten, welche bekanntlich schon bei Temperaturen weit unter ihrem Siedepunkte verdunsten und zwar um so leichter, je grösser die Tension ist und je rascher die über der Flüssigkeit befindliche Atmosphäre wechselt. Bei der Destillation von gemischten flüchtigen Verbindungen sind nun gerade die Bedingungen zur leichten Verdampfung der schwer flüchtigen Substanz besonders günstig, da der Dampf der niedriger siedenden Flüssigkeit eine sich fortwährend erneuernde Atmosphäre bildet und bei seiner Durchstreichung durch die siedende Mischung die höher siedende Substanz in Dampfform mit sich reisst.

Noch viel unvollständiger ist die durch einmalige Destillation bewirkte Trennung, wenn das Gemisch aus einer grösseren Anzahl verschiedener Substanzen besteht; solche Fälle kommen sehr häufig vor. So ist das sogenannte Fuselöl ein Gemenge mehrerer homologer Alkohole; das amerikanische Steinöl enthält eine sehr grosse Anzahl von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, und das leichte Oel des Steinkohlentheers besteht vorzugsweise aus Benzol und seinen Homologen. Um aus solchen Gemengen möglichst reine Körper abzuscheiden, müssen die bei der ersten Destillation erhaltenen Frac-

tionen wiederholt fractionirt werden, wobei man immer die Antheile, die zwischen denselben Temperaturgrenzen überdestilliren, gesondert auffängt und damit so lange fortfährt, bis man Körper von nahezu constanten Siedepunkten erhalten hat. Eine vollständige Trennung und Reindarstellung kann auf

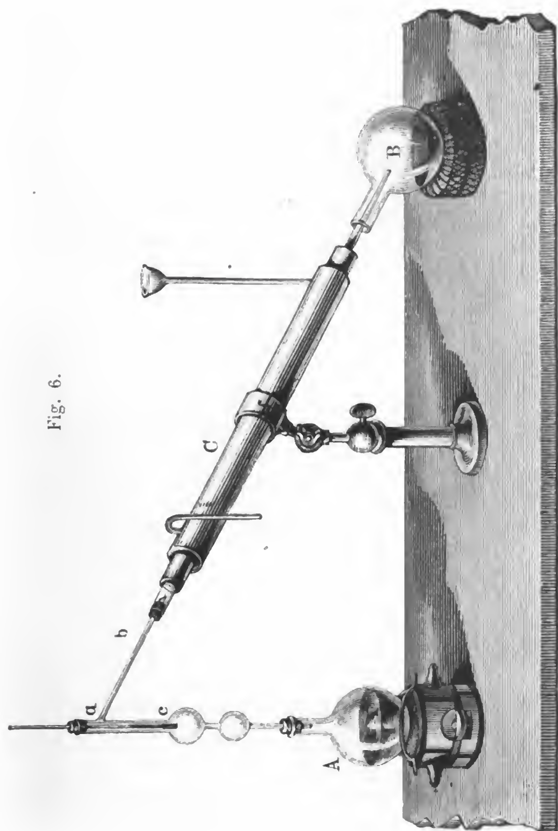


Fig. 6.

diese Weise nicht erzielt werden; die möglichst constant siedenden Antheile sind nur selten reine Verbindungen; um solche daraus darzustellen muss man sie noch anderweitigen Behandlungen, die je nach der Natur der Körper verschieden sind, unterwerfen.

Um im Laboratorium solche fractionirte Destillationen auszuführen, benutzt man den in Fig. 6 (a. v. S.) dargestellten Apparat. Die Kochflasche *A* enthält das siedende Gemisch; die sich entwickelnden Dämpfe treten in die Kugelröhre *c*, in der ein Thermometer angebracht ist, und werden da zum Theil verdichtet, indem sie mit einer grossen, durch die äussere Luft abgekühlten Oberfläche in Berührung kommen. Das hier Verdichtete, welches vorzugsweise aus den weniger flüchtigen Bestandtheilen besteht, fliesst in die Flasche zurück und der dampfförmig bleibende Theil verdichtet sich in dem Kühler *c*, durch den kaltes Wasser fliesst. Durch eine derartige Vorrichtung wird die Zahl der zur Trennung erforderlichen Fractionirungen bedeutend verringert.

Classification der Kohlenstoffverbindungen.

Gelegentlich der Constitution der Kohlenstoffverbindungen wurde schon ausführlich besprochen, dass dieselben nach der verschiedenen Bindungsweise der Kohlenstoffatome in verschiedene Gruppen zerfallen; dieselben können dann weiter eingetheilt werden in Verbindungen einwerthiger, zweiwerthiger und mehrwerthiger Radicale. Eine solche Eintheilung ist bis jetzt nicht streng durchführbar, weil gewisse Classen und Gruppen noch sehr wenig untersucht sind und Körper aus einer Gruppe oft in sehr naher Beziehung zu solchen aus einer anderen stehen und alle Uebersichtlichkeit verloren gehen würde, wenn man jede Verbindung erst dann beschreiben wollte, wenn in einem logisch durchgeführten Systeme die Reihe an sie kommen würde.

1. Die Oxide des Kohlenstoffs, das Sulfid, sowie die Cyanverbindungen, welche alle ein Atom Kohlenstoff enthalten, zeigen in ihrem ganzen Verhalten mehr Aehnlichkeit mit den Verbindungen der anderen Elemente, als die übrigen Kohlen-

stoffverbindungen und werden deshalb gewöhnlich mit den ersteren zusammen in der unorganischen Chemie abgehandelt. Im Folgenden sollen diese zuerst beschrieben werden, weil die in denselben enthaltenen Atomgruppen, die man als Radicale bezeichnet, auch in einer grossen Zahl anderer wichtiger Kohlenstoffverbindungen enthalten sind und daher die Kenntniss des chemischen Verhaltens und der Constitution der ersteren nothwendig für das Verständniss der letzteren ist.

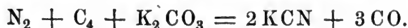
2. Die grosse Gruppe der Fettkörper, welche zunächst folgt, ist sehr ausführlich untersucht; dieselbe zerfällt nach der Werthigkeit der Radicale in verschiedene Unterabtheilungen. Weniger vollständig sind die wasserstoffärmeren Verbindungen bekannt; da die grösste Menge derselben in inniger Beziehung zu Körpern aus der ersten Gruppe steht und sich ebensowohl leicht in solche überführen als auch daraus durch Entziehung von Wasserstoff erhalten lassen, so werden beide Gruppen zusammengefasst.

3. Unter den kohlenstoffreicheren Verbindungen, die ebenfalls in mehrere Unterabtheilungen zerfallen, ist die Gruppe der aromatischen Substanzen am genauesten erforscht; dieselben enthalten alle einen aus 6 Atomen Kohlenstoff bestehenden Kern, und werden am zweckmässigsten so eingetheilt, dass man alle Verbindungen, welche eine gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molecül enthalten, zusammenstellt.

4. Den Schluss bildet eine Anzahl von Substanzen, welche im Pflanzen- und Thierkörper vorkommen und bei denen, da sie eine sehr verwickelte Constitution haben, wenig oder keine Beziehungen zu Verbindungen von bekannter Constitution aufgefunden worden sind.

Cyanverbindungen.

Der Kohlenstoff verbindet sich nicht direct mit Stickstoff, selbst nicht bei Weissglühhitze. Ist aber ein Alkalimetall oder ein Alkali gegenwärtig, so entsteht ein Metallcyanid; so erhält man Kaliumcyanid, wenn man Stickstoff über ein glühendes Gemenge von Kohle und Kaliumcarbonat leitet:



$$N_2 + C_4 + K_2CO_3 = 2KCN + 3CO.$$

Nimmt man statt der Pottasche Aetzbaryt, so bildet sich Baryumcyanid:



$$N_2 + C_3 + BaO = Ba(CN)_2 + CO$$

Noch leichter bilden sich Metallcyanide, wenn man stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen, wie Haare, Klauen, Blut u. s. w., mit einem Alkali erhitzt. Auf diese Weise wird das Kaliumcyanid im Grossen dargestellt; diese Verbindung dient als Ausgangspunkt, um eine Anzahl anderer Verbindungen zu gewinnen, von denen Blausäure, Blutlaugensalz und Berlinerblau am bekanntesten sind. Alle dieselben enthalten die gemeinschaftliche Gruppe CN, welcher man den Namen Cyan (von κυανός, blau) und das Zeichen Cy gegeben hat. Das Cyan ist ein einwerthiges Radical; die drei Verbindungseinheiten des Stickstoffs sind mit drei des vierwerthigen Kohlenstoffs gesättigt; dasselbe kann sich mit verschiedenen Elementen und zusammengesetzten Radicalen und auch mit sich selbst vereinigen.

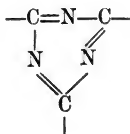
So kennt man folgende Verbindungen:

Cyanwasserstoff	CNH
Cyanchlorid	$CNCl$
Cyansäure	$CN.OH$
Cyanamid	$CN.NH_2$
Cyansulfid	$(CN)_2S$
Kaliumcyanid	CNK
Dicyan	$\begin{cases} CN \\ CN \end{cases}$

Ausserdem erkennt man eine Anzahl polymerer Cyanverbindungen; hauptsächlich solche, welche das dreiwerthige Radical C_3N_3 enthalten:

Cyanurchlorid	$C_3N_3Cl_3$
Cyanursäure	$C_3N_3(OH)_3$
Cyanuramid	$C_3N_3(NH_2)_3$

Die Constitution dieses dreiwerthigen Radicals ist wahrscheinlich folgende:

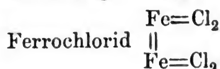


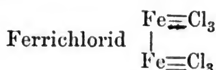
Das eigenthümliche Verhalten gewisser Doppelcyanide von Metallen führt zur Annahme von metallhaltigen Radicalen, von

denen die des Eisens die wichtigsten sind. Das gelbe Blutlaugensalz oder das Kaliumferrocyanid ist $Fe(CN)_6K_4$ und das rothe Blutlaugensalz oder Kaliumferricyanid hat die Formel $Fe(CN)_6K_3$. In diesen Verbindungen, in welchen das Eisen nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisbar ist, kann das Kalium nicht nur durch andere Metalle, sondern auch durch Wasserstoff ersetzt werden, wodurch starke Säuren entstehen:

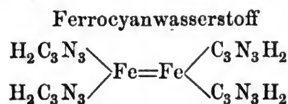
Ferrocyanwasserstoff $Fe(CN)_6H_4$
Ferricyanwasserstoff $Fe(CN)_6H_3$

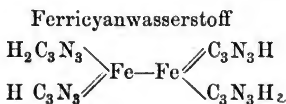
Die nähere Constitution dieser Verbindungen lässt sich leicht aus der Werthigkeit des Eisens erklären. Dieses Metall ist vierwerthig; in den Ferroverbindungen sind zwei Eisenatome mit je zwei Verbindungseinheiten vereinigt und bilden eine vierwerthige Gruppe, während in den Ferriverbindungen zwei Atome in einfacher Bindung vorhanden sind, wodurch eine sechswerthige Gruppe entsteht:

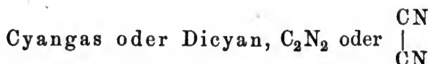




Wird im Ferrochlorid jedes Atom Chlor durch das dreiwerthige Radical C_3N_3 vertreten, so hat man das Radical Ferrocyan, welches demnach achtwerthig ist. Das sechswerthige Ferricyan bildet sich, indem sich mit dem sechswerthigen Eisen die dreiwerthige Gruppe C_3N_3 viermal verbindet. Die oben gegebenen Formeln müssen daher verdoppelt werden, da diese Verbindungen in folgender Weise constituirt sind.



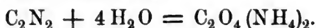




Cyangas oder Dicyan, C_2N_2 oder $\begin{array}{c}CN\\|\\CN\end{array}$

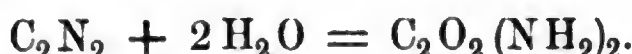
Die Cyanverbindungen der edlen Metalle werden durch Erhitzen zersetzt in Metall und Dicyan. Um dieses Gas darzustellen erhitzt man in einem mit einer Gasleitungsröhre versehenen Rohre von böhmischem Glas trockenes Quecksilber-

cyanid über der Gasflamme. Es entwickelt sich ein farbloses Gas, das eigenthümlich an Blausäure erinnernd riecht und sehr giftig ist. Unter einem Drucke von 2 bis 3 Atmosphären oder, wenn es bei gewöhnlichem Luftdrucke stark abgekühlt wird, verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei — 21° siedet und bei — 34° zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Angezündet verbrennt das Cyangas mit schön purpurrother Flamme zu Kohlendioxid und Stickstoff. In Wasser ist es ziemlich löslich, namentlich in kaltem, welches 4 bis 5 Raumtheile davon aufnimmt; noch leichter löst es sich in Weingeist. In der wässerigen Lösung tritt nach kurzer Zeit schon Zersetzung ein; durch Aufnahme von Wasser verwandelt sich das Dicyan in Kohlendioxid, Ammoniak, Harnstoff und vorwiegend in Ammoniumoxalat:



$$C_2N_2 + 4H_2O = C_2O_4(NH_4)_2.$$

Leitet man das Gas in concentrirte wässerige Salzsäure, so entsteht Oxamid:



$$C_2N_2 + 2H_2O = C_2O_2(NH_2)_2.$$

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man der Lösung des Gases in Wasser etwas Aldehyd zusetzt. Durch die umgekehrte Reaction entstehen aus Ammoniumoxalat und Oxamid wieder Cyangas, wenn man denselben durch Erhitzen mit Phosphorpentoxid die Elemente des Wassers entzieht.

Kalium verbrennt in Cyangas erhitzt zu Kaliumcyanid; über glühendes Kaliumcarbonat geleitet liefert es Kaliumcyanat und Kaliumcyanid:



$$C_2N_2 + K_2CO_3 = CNK + CNOK + CO_2.$$

Bei der Darstellung des Dicyans aus Quecksilbercyanid bleibt ein braunes Pulver zurück, welches dieselbe Zusammensetzung wie das Gas hat und **Paracyan** genannt wird. Durch länger fortgesetztes Erhitzen wird diese polymere Modification vollständig in Dicyan verwandelt.

Cyanwasserstoff oder Blausäure, CNH oder CyH.

Das Metall der meisten Metallcyanide kann leicht durch Wasserstoff ersetzt werden. Kaliumcyanid wird schon durch die schwächsten Säuren zersetzt, unter Bildung von Blausäure. Um diese Verbindung darzustellen, bringt man in einen Kolben 10 Theile gröblich gepulvertes Blutlaugensalz und setzt dazu ein völlig erkaltetes Gemisch von 7 Theilen Schwefelsäure und

14 bis 40 Theilen Wasser. Der Wasserzusatz richtet sich danach, ob man mehr oder weniger concentrirte Säure darstellen will. Der Kolben wird mit einem Kühlapparat verbunden und in die Vorlage bringt man etwas Wasser, in das man die Mündung der Kühlröhre eintauchen lässt. Man erhitzt dann den Kolben gelinde, so lange wässerige Blausäure überdestillirt. Zur Darstellung der reinen Verbindung wird die Schwefelsäure mit ihrem doppelten Gewichte an Wasser verdünnt und der Dampf durch ein U förmiges mit Stückchen von Calciumchlorid gefülltes Rohr geleitet, welches in Wasser von 30° eintaucht; von da lässt man den Dampf in ein durch Eis abgekühltes Gefäss treten. Man erhält so eine wasserhelle Flüssigkeit, welche einen eigenthümlichen, betäubenden Geruch hat. Der mit Luft verdünnte Dampf erzeugt beim Einathmen ein kratzendes Gefühl im Schlunde. Die wasserfreie Blausäure ist ein furchtbares Gift; das Einathmen des reinen Dampfes erzeugt augenblicklichen Tod. Sie siedet bei 26,5° und erstarrt bei —15° zu einer krystallinischen, eisähnlichen Masse. Lässt man einen Tropfen an einem Glasstabe verdunsten, so wird so viel Wärme gebunden, dass ein Theil erstarrt. Mit Wasser, Weingeist und Aether ist sie in jedem Verhältniss mischbar. Die reine Säure sowohl als eine concentrirte wässerige Lösung lassen sich anzünden und verbrennen mit violetter Flamme. Im wasserfreien Zustande sowohl als mit Wasser verdünnt ist die ganz reine Verbindung nur kurze Zeit haltbar; unter Bildung von Ammoniak setzen sich braune Flocken ab; ist Wasser vorhanden, so entsteht ausserdem Ameisensäure. Diese Zersetzung wird verhindert oder wenigstens sehr verlangsamt, wenn eine kleine Menge einer Mineralsäure oder Ameisensäure beigemischt ist. Durch grössere Mengen von Mineralsäuren wird sie durch Aufnahme von Wasser in Ameisensäure-Ammoniak verwandelt; dieselbe Zersetzung findet statt, wenn sie in alkalischer Lösung gekocht wird. Umgekehrt zersetzt sich Ammoniumformat beim Erhitzen in Blausäure und Wasser:



$$CNH + 2H_2O = CO_2H_2 + NH_3.$$

Die Blausäure ist ein Bestandtheil verschiedener officineller Präparate, wie Bittermandelwasser, Kirschlorbeerwasser u. s. w.; sie ist ein Zersetzungsproduct des Amygdalins, einer complicirten Verbindung, die in vielen Pflanzen aus der Familie der Amygdaleen vorkommt, und welche unter gewissen Umständen sich in Zucker, Bittermandelöl und Blausäure zersetzt. Auch

die verdünnte reine Blausäure wird als Heilmittel verwendet. Um in diesen Präparaten die Menge der Blausäure zu bestimmen, versetzt man eine abgewogene oder gemessene Menge mit einem Ueberschuss von Kalilauge und setzt dieser Flüssigkeit aus einer Bürette eine Lösung von Silbernitrat zu, welche 63 Gramme dieses Salzes im Liter enthält. Beim Zutropfen der Silberlösung entsteht ein Niederschlag, der rasch wieder verschwindet, bis zuletzt ein Punkt eintritt, wo eine bleibende Trübung entsteht. Für einen jeden CC. der verbrauchten Silberlösung enthält die Flüssigkeit 2 Milligrm. Blausäure. Diese Bestimmungsmethode beruht darauf, dass Silbernitrat in einer Lösung von Kaliumcyanid einen Niederschlag von Silbercyanid erzeugt, welcher sich mit überschüssigem Kaliumcyanid zu der in Wasser löslichen Verbindung $KCN + AgCN$ vereinigt; es kann also erst dann ein bleibender Niederschlag entstehen, wenn genau die Hälfte des vorhandenen Kaliumcyanids in Silbercyanid übergeführt ist.

Um Blausäure qualitativ nachzuweisen, wie in einem Vergiftungsfalle, setzt man der zu prüfenden Flüssigkeit Weinsäure bis zur sauren Reaction hinzu und destillirt unter guter Kühlung einen Theil der Flüssigkeit ab. Das Destillat versetzt man mit Kalilauge und einem Gemische eines Ferro- und Ferrisalzes, z. B. an der Luft oxydirte Eisenvitriollösung, und dann säuert man mit Salzsäure an. Die geringste Menge von Blausäure giebt sich durch die Bildung von Berlinerblau zu erkennen. Man kann auch der Flüssigkeit etwas Ammoniumsulfid zusetzen und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampfen; bringt man zu dem Rückstand etwas Eisenchlorid, so entsteht, wenn Blausäure vorhanden war, eine tief blutrothe Färbung durch Bildung von Eisensulfocyanid.

Metallcyanide.

Kaliumcyanid, CNK. Die verschiedenen Entstehungsweisen dieses Salzes sind oben schon besprochen worden. Häufig und oft in sehr beträchtlicher Menge bildet es sich in Eisenhohöfen, in deren Gasen oft auch Dicyan vorkommt. Reines Kaliumcyanid erhält man durch Einleiten von Blausäuredampf in eine Lösung von Aetzkali in Weingeist, wobei sich das Salz in Würfeln krystallisirt ausscheidet, oder durch Glühen von Blutlaugensalz, welches sich in Kaliumcyanid, Kohleneisen und Stickstoff zersetzt:



$$Fe(CN)_6K_4 = 4CNK + FeC_2 + N_2.$$

Die Schmelze wird mit Weingeist ausgekocht; aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten das Kaliumcyanid ab. Das käufliche Kaliumcyanid, das unter dem Namen Liebig's Cyankalium bekannt ist, wird durch Zusammenschmelzen von Pottasche mit Blutlaugensalz erhalten:



$$K_2CO_3 + Fe(CN)_6K_4 = 5KCN + KOCN + Fe + CO_2.$$

Unter Entweichen von Kohlendioxid scheidet sich Eisen schwammförmig aus, von dem man die geschmolzene Masse abgiesst. Wie die Gleichung zeigt, enthält dieses Salz auch Kaliumcyanat, welche Beimischung für die meisten Zwecke nichts schadet. Das Kaliumcyanid findet Verwendung in der galvanischen Versilberung und Vergoldung, in der Photographie, als chemisches Reagens u. s. w. Es ist äusserst löslich in Wasser, wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Weingeist. Beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung zu einer klaren Flüssigkeit, die bei Luftzutritt oder in Gegenwart von Metalloxiden sich zu Kaliumcyanat oxydirt; wegen dieser Eigenschaft benutzt man es als Reductionsmittel bei Löthrohrversuchen. Mit Schwefel zusammengeschmolzen, entsteht Kaliumsulfocyanat, KSCN. Die schwächsten Säuren, selbst das Kohlendioxid der Luft wirken zersetzend darauf ein; es riecht daher nach Blausäure und ist ebenso giftig, wie diese.

Das Natriumcyanid hat die grösste Aehnlichkeit mit Kaliumcyanid und krystallisirt ebenfalls in Würfeln.

Ammoniumcyanid, NH_4CN, erhält man durch directe Vereinigung von Blausäure und Ammoniak oder durch Erhitzen eines Gemisches von Salmiak und Kaliumcyanid in einer Retorte, die mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden ist. Es krystallisirt in farblosen Würfeln, riecht stark nach Ammoniak und Blausäure und siedet schon bei 36°. Der Dampf lässt sich entzünden und brennt mit gelber Flamme. Es ist ein sehr unbeständiger Körper; besonders im feuchten Zustande verwandelt es sich nach kurzer Zeit schon in eine braune Materie.

Silbercyanid, AgCN. Durch Kaliumcyanid entsteht in einer Lösung eines Silbersalzes ein weisser, dem Chlorsilber sehr ähnlicher Niederschlag von Silbercyanid, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist, sich aber leicht in Kaliumcyanidlösung und in Ammoniak löst. Die erstere Lösung hinterlässt beim Verdampfen das Doppelsalz KCN + AgCN in

farblosen Octaëdern; dasselbe dient zur galvanischen Versilberung.

Zinkcyanid, $Zn(CN)_2$. Aus einer Lösung eines Zinksalzes fällt Kaliumcyanid diese Verbindung als ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches durch Salzsäure leicht zersetzt wird, und das sich mit Kaliumcyanid zu einem in Wasser löslichen Doppelsalz verbindet.

Nickelcyanid, $Ni(CN)_2$. Nickelsalze werden durch Kaliumcyanid apfelgrün gefällt; der Niederschlag löst sich leicht in einem Ueberschuss von Kaliumcyanidlösung zu der Doppelverbindung $Ni(CN)_2 + 2 KCN$; aus dieser Lösung wird durch Salzsäure wieder Nickelcyanid gefällt.

Kobaltcyanid, $Co(CN)_2$. Ein braunrother Niederschlag, der sich ebenfalls in einem Ueberschuss von Kaliumcyanid löst. Säuert man diese Lösung schwach an und kocht, so entsteht unter Entweichung von Wasserstoff Kaliumkobalticyanid:



$$2\, Co(CN)_2 + 6\, KCN + 2\, HCN = Co_2(C_3N_3)_4K_6 + H_2.$$

Aus der so erhaltenen Lösung fällt Salzsäure kein Kobaltcyanid; man benutzt daher diese Reaction um Kobalt von Nickel zu trennen.

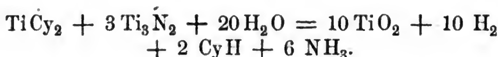
Quecksilbercyanid, $Hg(CN)_2$, erhält man durch Auflösen von Quecksilberoxid in wässeriger Blausäure oder durch Kochen von Quecksilberoxid und Berlinerblau mit Wasser; beim Eindampfen scheidet sich das Salz in farblosen, quadratischen Säulen aus.

Goldcyanide. Fällt man Goldchloridlösung mit Ammoniak und löst den Niederschlag in Kaliumcyanidlösung auf, so bildet sich das Doppelsalz $Au_2(CN)_2 + 2\, KCN$; man benutzt diese Lösung in der galvanischen Vergoldung. Versetzt man eine heisse Lösung von Kaliumcyanid mit einer neutralen Goldchloridlösung, so krystallisirt beim Erkalten die Verbindung $Au(CN)_3 + KCN$ in farblosen Krystallen.

Cyanide des Platins. Wenn man ein Gemenge von Platindichlorid und Baryumcarbonat in kochendem Wasser vertheilt und Blausäure durchleitet, so bildet sich Baryumplatincyanid, das beim Erkalten sich aus der Lösung in grossen, monoklinischen Krystallen, $BaPt(CN)_4 + 4\, H_2O$, abscheidet. Wie alle Platincyanverbindungen, so zeichnet auch dieses Salz sich durch seine optischen Eigenschaften aus. In der Richtung der Hauptaxe betrachtet erscheinen die Krystalle zeisiggrün, senkrecht darauf schwefelgelb und auf den Pris-

menflächen schillern sie blauviolett. Aus dem Baryumsalz kann man leicht durch doppelte Zersetzung mit den Sulfaten anderer Metalle, die übrigen Platincyansalze darstellen; unter diesen ist das Magnesiumplatincyanid, $MgPt(CN)_4$, besonders prachtvoll, welches carminrothe Krystalle bildet, die einen metallisch grünen Reflex zeigen. Versetzt man die Lösung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure, so erhält man Platincyanwasserstoff, $H_2Pt(CN)_4$, der aus der eingeengten Lösung in zinnoberrothen, blauschillernden Prismen krystallisirt.

Cyanstickstofftitan, $TiCy_2 + 3\,Ti_3N_2$. Diese eigenthümliche Verbindung, welche in kupferrothen Würfeln krystallisirt, bildet sich häufig in Eisenhohöfen und wurde lange Zeit für metallisches Titan gehalten. Künstlich erhält man sie durch Erhitzen von Blutlaugensalz mit Titansäure. Durch Wasserdampf werden sie beim Erhitzen in Titandioxid verwandelt, unter Entweichen von Wasserstoff, Cyanwasserstoff und Ammoniak:



$$TiCy_2 + 3\,Ti_3N_2 + 20\,H_2O = 10\,TiO_2 + 10\,H_2 + 2\,CyH + 6\,NH_3.$$

Ferro- und Ferricyanverbindungen.

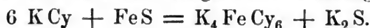
Die Constitution dieser Verbindungen ist oben schon besprochen worden. Das Radical Ferrocyan, $Fe_2(C_3N_3)_4$, ist achtwerthig, und das gleich zusammengesetzte Ferricyan, auch Ferridcyan genannt, sechswerthig. Der grösseren Einfachheit wegen sollen im Folgenden für die complicirten Verbindungen dieser Radicale die einfachsten Formeln gebraucht werden, und es werden deshalb beide Radicale nur halb so gross angenommen und mit Cfy und Cfdy bezeichnet; ferner wird das sechswerthige Eisen in den Ferriverbindungen mit Fe_2 bezeichnet; das vierwerthige in den Ferrosalzen dagegen ebenfalls halbirt und als zweiwerthig mit dem Zeichen Fe belegt.

Kaliumferrocyanid, K_4Cfy, gelbes Blutlaugensalz.

Kaliumcyanid erzeugt in Lösungen von Ferrosalzen einen braunen Niederschlag von der Zusammensetzung Fe_2Cy_5K, der sich in einem Ueberschuss von Kaliumcyanid auflöst, indem

sich Kaliumferrocyanid bildet. Diese Verbindung, welche im Handel unter dem Namen gelbes Blutlaugensalz vorkommt, wird fabrikmässig gewonnen und bildet fast ausschliesslich den Ausgangspunkt zur Darstellung aller Cyanverbindungen. Man erhält dieses Salz durch Zusammenschmelzen von roher Pottasche und Eisenfeile mit stickstoffhaltigen Thierstoffen, wie Horn, Haare, Klauen, Blut, Lederabfälle, oder man wendet statt derselben die durch Glühen unter Luftabschluss daraus dargestellte Kohle an.

Hierbei entstehen Kaliumcyanid, Eisensulfid und Eisenkaliumsulfid, $FeS + K_2S$; letztere durch Reduction der in der rohen Pottasche vorhandenen Sulfate sowohl, als auch aus dem in den Thierstoffen enthaltenen Schwefel. Die Schmelze wird mit Wasser behandelt, wobei folgende Umsetzung eintritt:



$$6\,KCy + FeS = K_4FeCy_6 + K_2S.$$

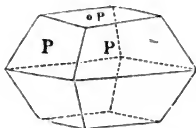
Bei Anwendung möglichst schwefelfreier Materialien bekommt man eine grössere Ausbeute an Kaliumcyanid; man nimmt daher häufig gereinigte Pottasche, schmilzt ohne Eisenzusatz und setzt der Lauge frisch gefälltes Ferrocarbonat zu:

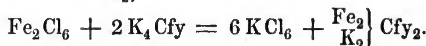


$$6\,KCy + FeCO_3 = K_4FeCy_6 + K_2CO_3.$$

Aus der durch Verdampfen concentrirten Lauge scheiden sich grosse gelbe Krystalle des quadratischen Systems aus, welche drei Molecüle Krystallwasser enthalten (Fig. 7). Das gelbe Blutlaugensalz ist leicht in Wasser löslich und nicht giftig; in grösserer Menge genommen wirkt es schwach abführend. Bei 100⁰ verlieren die Krystalle das Wasser und zerfallen zu einem weissen Pulver. Etwas unter Rothglühhitze schmilzt es unter Zersetzung, indem sich Kaliumcyanid, Kohleneisen und Stickstoff bilden. Ferrosalze erzeugen in einer Blutlaugensalzlösung einen weissen, durch Aufnahme von Sauerstoff rasch blau werdenden Niederschlag; durch Ferridsalz entsteht sogleich ein tiefblauer Niederschlag, der die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Fe_2}\\K_2\end{matrix}\right\}Cfy_2$ hat.

Fig. 7.

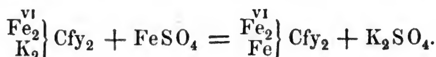




$$Fe_2Cl_6 + 2\,K_4Cfy = 6\,KCl_6 + \left.\begin{matrix}Fe_2\\K_2\end{matrix}\right\}Cfy_2.$$

Dieses Eisenkaliumferrocyanid ist in Salzlösungen unlöslich; in reinem Wasser aber löst es sich mit prachtvoll blauer

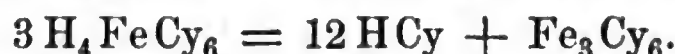
Farbe; diese Eigenschaft verliert es, wenn es bei 110° getrocknet wird, wobei Wasser entweicht. Seine wässerige Lösung wird durch Ferrichlorid nicht verändert; Eisenvitriol aber erzeugt darin einen in Wasser unlöslichen, tiefblauen Niederschlag, indem das Kalium durch Ferroeisen ersetzt wird:



$$\left.\begin{matrix}\overset{\text{VI}}{Fe_2}\\ K_2\end{matrix}\right\} Cfy_2 + FeSO_4 = \left.\begin{matrix}\overset{\text{VI}}{Fe_2}\\ Fe\end{matrix}\right\} Cfy_2 + K_2SO_4.$$

Das fabrikmässig dargestellte *Berlinerblau* wird gewonnen, indem man Blutlaugensalz mit gewöhnlichem, Ferridsulfat-haltigem Eisenvitriol fällt, den Niederschlag mit lufthaltigem Wasser oder Chlorwasser wäscht und zuletzt mit Salzsäure behandelt, um Eisenoxid oder basische Ferridsalze zu entfernen. Das Berlinerblau ist fast immer kaliumhaltig und scheint ein Gemenge der eben beschriebenen Verbindungen zu sein; es bildet eine dunkelblaue Masse, deren muschliger Bruch kupferfarbig erscheint; es wird von verdünnten Säuren nicht verändert; Oxalsäure aber nimmt es in wässeriger Lösung auf und giebt damit eine tiefblaue Flüssigkeit, die als blaue Tinte Verwendung findet.

Ferrocyanwasserstoffsäure, H_4Cfy. Starke Salzsäure zu einer concentrirten Lösung von Blutlaugensalz gesetzt, erzeugt einen weissen Niederschlag von Ferrocyanwasserstoff; man erhält denselben rein, indem man den ausgepressten Niederschlag in Weingeist löst und die weingeistige Lösung mit Aether überschichtet, wodurch sich nach einiger Zeit grosse farblose Krystalle bilden; mischt man die Lösung mit Aether, so scheidet sich die Verbindung als Krystallpulver aus, das an der Luft besonders schnell beim Erwärmen unter Aufnahme von Sauerstoff sich in Berlinerblau verwandelt. Die Ferrocyanwasserstoffsäure ist eine kräftige Säure, die nicht bloss Carbonate, sondern auch essigsaure und selbst oxalsaure Salze zersetzt. Ihre Lösung reagirt stark sauer, erhitzt man dieselbe zum Kochen, so entweicht Blausäure und es scheidet sich ein weisser Niederschlag von Eisenferrocyanid aus, $Fe_2Cfy = Fe_3Cy_6$:



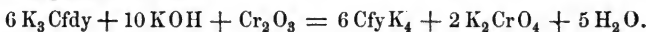
$$3\,H_4FeCy_6 = 12\,HCy + Fe_3Cy_6.$$

Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn man Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, um Blausäure darzustellen.

Die meisten Ferrocyanide sind in Wasser unlöslich; man erhält sie daher als Niederschläge, wenn man Lösungen der

betreffenden Metalle mit Kaliumferrocyanid mischt und hierauf beruht die Anwendung dieser Verbindung als Reagens. So erzeugt dieselbe in löslichen Baryumsalzen einen krystallinischen Niederschlag von BaK_2Cfy und in Kupfersalzen einen rothen von Cu_2Cfy; giesst man umgekehrt die Kupferlösung zu Blutlaugensalz, so erhält man einen braunen Niederschlag von Kaliumkupferferrocyanid, CuK_2Cfy.

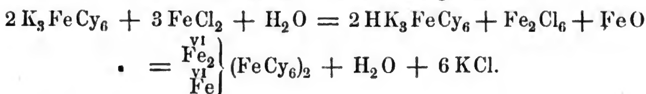
Kaliumferricyanid, K_3Cfdy, rothes Blutlaugensalz. Man erhält dieses Salz durch Einleiten von Chlor in eine Lösung des gelben Blutlaugensalzes. Durch Krystallisation trennt man Kaliumchlorid und Kaliumferricyanid von einander. Das rothe Blutlaugensalz krystallisirt in grossen, tiefrothen, monoklinischen Prismen, die sich mit braungrüner Farbe in Wasser lösen. Durch reducirende Substanzen wird es leicht wieder in Ferrocyanid umgewandelt, dies geschieht z. B., wenn man die wässerige Lösung mit Kaliumamalgam zusammenbringt; es wirkt deshalb in alkalischer Lösung kräftig oxydirend und führt Chromtrioxid in Chromsäure und Manganmonoxid in Mangandioxid über:



$$6\,K_3Cfdy + 10\,KOH + Cr_2O_3 = 6\,CfyK_4 + 2\,K_2CrO_4 + 5\,H_2O.$$

Ferrisalze werden von dieser Verbindung nicht gefällt, die Lösung nimmt aber eine dunkelbraune Färbung an; in Ferrosalzen erzeugt es einen tiefblauen Niederschlag, der Turnbull's Blau genannt wird und den man als das Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure betrachtet, $Fe_3(Cfdy)_2$.

Dieser Niederschlag hat dieselbe Zusammensetzung und alle Eigenschaften der Verbindung $\left.\begin{matrix}Fe_2\\Fe\end{matrix}\right\}Cfy_2$, welche, wie schon erwähnt, den Hauptbestandtheil des Berlinerblaus bildet und beide Verbindungen sind wohl identisch. Die Bildung aus Kaliumferricyanid erklärt sich so, dass dasselbe, indem es einen Theil des zugesetzten Ferrosalzes oxydirt, sich in eine Ferrocyanverbindung verwandelt, aus welcher dann durch das Gemisch der zwei Eisensalze Berlinerblau gefällt wird:



$$2\,K_3FeCy_6 + 3\,FeCl_2 + H_2O = 2\,HK_3FeCy_6 + Fe_2Cl_6 + FeO$$
$$= \left.\begin{matrix}\overset{vi}{Fe_2}\\\overset{vi}{Fe}\end{matrix}\right\}(FeCy_6)_2 + H_2O + 6\,KCl.$$

Ferricyanwasserstoffsäure, H_3Cfyd. Man erhält diese Verbindung dadurch, dass man rothes Blutlaugensalz mit einer Lösung von Bleizucker fällt und den ausgewaschenen Nieder-

schlag von Bleiferricyanid mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die Lösung scheidet beim Eindampfen braune Nadeln ab, welche einen herben sauren Geschmack haben und Lackmus röthen. An der Luft färben sie sich blau unter Abgabe von Blausäure.

Nitroprussidverbindungen.

Bringt man den Niederschlag, den Kaliumcyanid in einer Ferrosalzlösung erzeugt, mit Kaliumnitrit zusammen, so bildet sich Kaliumnitroprussid zufolge der Gleichung:



$$KFe_2Cy_5 + KNO_2 = K_2FeCy_5NO + FeO.$$

Das gebildete Ferroxid wird dabei durch überschüssiges Nitrit in Ferrioxid verwandelt. Die Nitroprusside zeichnen sich alle durch eine schön rothe Farbe aus; am leichtesten und schönsten krystallisirt das Natriumsalz. Aus gelbem Blutlaugensalz erhält man es, indem man dieses Salz mit verdünnter Salpetersäure so lange erwärmt, bis die Lösung Eisenvitriollösung nicht länger blau, sondern schieferfarben fällt. Die erkaltete Lösung wird von dem auskrystallisirten Salpeter abgegossen und mit Soda neutralisirt, verdampft und das Nitroprussid von Kalium- und Natriumnitrat durch Krystallisation getrennt. Das Natriumnitroprussid bildet schön rubinrothe Krystalle, Na_2FeCy_5NO, und ist leicht in Wasser löslich. Mit löslichen Metallsulfiden erzeugt es eine intensive Purpurfärbung, die sehr rasch wieder verschwindet; es wird deshalb als empfindliches Reagens auf Schwefelmetalle angewendet; freier Schwefelwasserstoff wird davon nicht gefärbt.

Verbindungen des Cyans mit den Elementen der Chlorgruppe.

Cyanchlorid, CNCl. Um diese Verbindung zu erhalten, leitet man in reine, mit 5 Theilen Wasser vermischte Blausäure, die sich in einem mit einer Kältemischung umgebenen Gefässe befindet, im Dunkeln Chlor ein. Es scheidet sich als eine bewegliche, farblose Flüssigkeit aus, die schwerer als Wasser und wenig darin löslich ist. Das Cyanchlorid riecht durchdringend zu Thränen reizend; es siedet bei 15,5^0 und erstarrt bei — 5^0. Im reinen Zustande lässt es sich Jahre

lang ohne Veränderung aufbewahren; im unreinen aber verändert es sich rasch in das polymere Cyanurchlorid.

Cyanbromid, CNBr, ist ein der Chlorverbindung sehr ähnlich riechender und sehr flüchtiger Körper, der in langen Nadeln sublimirt, die sich bald in Würfel verwandeln.

Cyanjodid, CNJ, entsteht, wenn man Quecksilbercyanid mit Jod zusammenreibt; es bildet feine weisse Nadeln und riecht durchdringend. Es findet sich häufig in beträchtlicher Menge im käuflichen Jod.

Cyanurchlorid, $(C_3N_3)Cl_3$. Glänzende Nadeln oder Blättchen, welche bei 145⁰ schmelzen und bei 190⁰ sieden; es riecht besonders beim Erhitzen stechend und zu Thränen reizend. Ausser durch polymere Umlagerung des Cyanchlorides bildet es sich auch, wenn man auf trockne Blausäure oder deren ätherische Lösung Chlor im Sonnenlichte einwirken lässt.

Cyansäure und Cyanate.

Die Metallcyanide nehmen leicht Sauerstoff auf und gehen in Cyanate über. Um Kaliumcyanat, KOCN, darzustellen, schmilzt man Blutlaugensalz mit Pottasche zusammen, trägt in die Schmelze Mennige ein und zieht die erkaltete Masse mit kochendem Weingeist aus; es scheidet sich aus dieser Lösung in Blättchen oder Nadeln ab. Es ist sehr leicht löslich in Wasser; diese Lösung zersetzt sich bald in Ammoniak und Kaliumcarbonat:



$$KOCN + 2H_2O = KHCO_3 + NH_3.$$

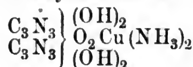
Cyansäure, $\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O$. Die Cyansäure kann aus ihren Salzen nicht durch verdünnte Säuren abgeschieden werden, da sie im Momente des Freiwerdens unter Aufnahme von Wasser in Kohlendioxid und Ammoniak zerfällt; versetzt man daher eine Lösung von Kaliumcyanat mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht lebhaftes Aufbrausen durch Entweichen von Kohlendioxid, dem eine kleine Menge Cyansäuredampf beigemischt ist und ihm einen stechenden Geruch ertheilt. Trocknes Salzsäuregas setzt Cyansäure frei, die sich aber mit der Salzsäure zu der Verbindung HCl, HOCN vereinigt, einer an der Luft rauchenden Flüssigkeit; sucht man dieser Verbindung

die Salzsäure zu entziehen, so verwandelt sich die Cyansäure in die polymere Cyanursäure. Um Cyansäure darzustellen giebt es nur eine Methode, die Zerlegung der Cyanursäure durch Hitze, welche dabei in 3 Moleküle Cyansäure zerfällt. Die sich entwickelnden Dämpfe werden in einer mit einer Kältemischung umgebenen Vorlage verdichtet. Die Cyansäure ist eine farblose, bewegliche, äusserst stechend riechende Flüssigkeit. Nimmt man das Gefäss aus der Kältemischung heraus, so trübt sich die Flüssigkeit und verwandelt sich unter starkem Erwärmen und knisterndem Geräusch, bei grossen Mengen unter explosionsartigem Aufkochen, in eine weisse, feste, porcellanartige Masse. Die Moleculargrösse dieser polymeren Modification, welche man Cyamelid nennt, ist unbekannt; beim Erhitzen zerfällt sie wieder in Cyansäure.

Unter den Salzen der Cyansäure ist das Ammoniumcyanat, $\left.\begin{matrix}CN\\NH_4\end{matrix}\right\}O$, das wichtigste; es bildet sich durch directe Vereinigung von Ammoniak und Cyansäuredampf als weisse krystallinische Masse, deren frisch bereitete Lösung die Reactionen des Ammoniaksalzes der Cyansäure zeigt; in dieser Lösung verwandelt es sich nach kurzer Zeit in der Kälte und augenblicklich beim Erhitzen in das isomere Carbamid oder Harnstoff, $CO(NH_2)_2$. Auch das trockne Salz erleidet diese Umsetzung beim Erwärmen.

Cyanursäure, $(CN)_3(OH)_3$. Das Carbamid, das durch moleculare Umlagerung aus dem Ammoniumcyanat entsteht, verhält sich beim Erhitzen wie das Ammoniaksalz der Cyanursäure, indem es in diese Säure und Ammoniak zerfällt. Die beste Methode zur Darstellung von Cyanursäure ist über geschmolzenen Harnstoff Chlor zu leiten; es entweichen Stickstoff, Salzsäure und Salmiakdämpfe; den Rückstand behandelt man mit kaltem Wasser, um Salmiak auszuziehen, und krystallisirt die zurückbleibende Cyanursäure aus heissem Wasser um. Auch durch Kochen von Cyanurchlorid mit Kalilauge entsteht Cyanursäure. Sie krystallisirt in wasserhellen, monoklinischen Prismen, $C_3N_3(OH)_3 + 2H_2O$, welche an der Luft unter Abgabe des Wassers zu Pulver zerfallen. Cyanursäure ist dreibasisch; von ihren Salzen ist Natriumcyanurat, $(CN)_3(ONa)_3$, besonders dadurch charakteristisch, dass es in heisser concentrirter Natronlauge schwerlöslich ist und sich daher beim Erwärmen einer solchen in der Kälte gesättigten

Lösung in feinen Nadeln ausscheidet. Wird eine ammoniakalische Kupfervitriollösung in eine Lösung von Cyanursäure gegossen, so entsteht ein krystallinischer violetter Niederschlag

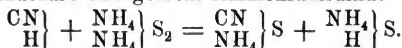


$$\left.\begin{matrix} C_3N_3 \\ C_3N_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} (OH)_2 \\ O_2Cu(NH_3)_2 \\ (OH)_2 \end{matrix}$$

Sulfocyansäure und Sulfocyanate.

Kaliumsulfocyanat, $\left.\begin{matrix} CN \\ K \end{matrix}\right\} S$, erhält man, wenn man entwässertes Blutlaugensalz mit Schwefel und Pottasche zusammenschmilzt, die erkaltete Schmelze mit Alkohol auszieht und diese Lösung verdunstet, in grossen farblosen Prismen, die sich sehr leicht und unter starker Temperaturerniedrigung in Wasser lösen. Man benutzt daher dieses Salz zur Bereitung von Kältemischungen; mischt man 500 Gramme desselben mit 400 Theilen kalten Wassers, so sinkt die Temperatur unter — 20°.

Ammoniumsulfocyanat, $\left.\begin{matrix} CN \\ NH_4 \end{matrix}\right\} S$, bildet sich beim Erwärmen von Blausäure mit gelbem Ammoniumsulfid:

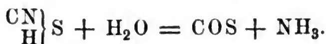


$$\left.\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} NH_4 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} S_2 = \left.\begin{matrix} CN \\ NH_4 \end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix} NH_4 \\ H \end{matrix}\right\} S.$$

Um es in grösseren Mengen zu erhalten, versetzt man ein Gemisch von concentrirtem wässerigen Ammoniak und Weingeist mit Schwefelkohlenstoff und destillirt nach längerem Stehen den Weingeist ab; aus dem Rückstand erhält man bei vorsichtigem Eindampfen das krystallisirte Salz, welches durch Zersetzung des zuerst gebildeten Ammoniumsulfocarbonates und Sulfocarbamates entstanden ist (vergleiche Sulfocarbonsäure). Das Ammoniumsulfocyanat bildet farblose, zerfliessliche Tafeln, die sich im Wasser unter starker Temperaturerniedrigung lösen und bei 147° schmelzen. Erhitzt man es längere Zeit auf 170°, so verwandelt es sich in das isomere Sulfocarbamid (vergl. dasselbe).

Sulfocyanate des Quecksilbers. Aus den beiden Nitraten des Quecksilbers fällen lösliche Sulfocyanate weisse, schwere Niederschläge. Mercuridsulfocyanat, $\left.\begin{matrix} (CN)_2 \\ Hg \end{matrix}\right\} S_2$, verbrennt beim Erhitzen unter starkem Aufblähen und hinterlässt einen äusserst voluminösen Rückstand; es dient zur Darstellung der sogenannten Pharaoschlangen.

Sulfocyansäure, $\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}S$, **Rhodanwasserstoff** oder Schwefelblausäure. Zur Darstellung der concentrirten Säure leitet man Schwefelwasserstoff über das erhitzte Quecksilbersalz. Sie ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche einen stechenden, der Essigsäure ähnlichen Geruch hat und die bei — $12{,}5^0$ erstarrt, und sich in Wasser in jedem Verhältniss löst. Sie zerfällt sehr leicht, zumal im wasserfreien Zustande, in Blausäure und **Persulfocyansäure** oder **Xanthanwasserstoff**, $H_2C_2N_2S_3$, ein gelber, krystallinischer, in Wasser wenig löslicher Körper. Wässerige Sulfocyansäure lässt sich auch durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Kaliumsulfocyanat darstellen; bei dieser Reaction zerfällt sie aber leicht, besonders wenn die Säure nur mässig mit Wasser verdünnt ist, unter Wasseraufnahme in Kohlenoxysulfid, COS, und Ammoniak:

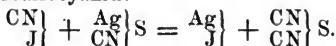


$$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}S + H_2O = COS + NH_3.$$

Diese Zersetzung ist analog der Bildung von Kohlendioxid und Ammoniak aus Cyansäure.

Die Sulfocyansäure und ihre löslichen Salze werden durch Ferridsalze intensiv blutroth gefärbt. Diese höchst charakteristische Reaction beruht auf der Bildung von **Ferrisulfocyanat** $\left.\begin{matrix}(CN)_6\\Fe_2\end{matrix}\right\}S_6$. Dieses Salz kann durch Auflösen von Ferrihydroxyd in wässeriger Sulfocyansäure und vorsichtiges Verdampfen der Lösung in kleinen schwarzrothen Krystallen erhalten werden.

Cyansulfid, $\left.\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\}S$, entsteht bei der Einwirkung von Cyanjodid auf Silbersulfocyanid:



$$\left.\begin{matrix}CN\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Ag\\CN\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}Ag\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\}S.$$

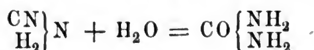
Wasserhelle, rhombische Tafeln, die ähnlich wie Cyanjodid riechen und beim gelinden Erhitzen sublimiren. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Durch Kalilauge wird es zersetzt:



$$\left.\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\}S + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CN\\K\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}CN\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Amide des Cyans.

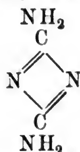
Cyanamid, $\left.\begin{matrix}CN\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. Beim Einleiten des Dampfes der Cyansäure in eine Auflösung von Ammoniak in Aether scheidet sich Salmiak aus und die Lösung enthält Cyanamid, welches man durch Verdunsten in farblosen Krystallen erhält, welche bei 40⁰ schmelzen und in Wasser löslich sind. Fügt man der wässerigen Lösung Salpetersäure hinzu, so verwandelt es sich unter Aufnahme von Wasser in Carbamid:



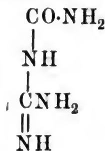
$$\left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\}N + H_2O = CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$$

Dicyanamid, Param, $C_2N_2\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$. Dieses polymere Amid bildet sich, wenn man die mit Ammoniak versetzte wässerige Lösung des Cyanamids längere Zeit stehen lässt. Durchsichtige rhombische Tafeln, leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwer in Aether; es schmilzt bei 205⁰. Löst man es in Wasser auf, setzt man Säure hinzu und verdampft, so verwandelt es sich in Dicyandiamin, $C_2H_6N_4O$, eine weisse, krystallinische Substanz, die sich leicht in Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit löst und mit Säuren schön krystallisirte Salze bildet; die Constitution dieser Dicyanverbindungen ist wahrscheinlich die nachstehende:

Dicyanamid



Dicyandiamin



Cyanuramid, Melamin, $C_3N_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$. Das Cyanamid verwandelt sich auf 150⁰ erhitzt unter heftiger Reaction in Cyanuramid. Glänzende, rhombische Octaëder, die sich leicht in Wasser lösen und in Alkohol und Aether unlöslich sind. Es verbindet sich analog dem Ammoniak mit Säuren zu Salzen, wie $C_3N_3(NH_2)_3HCl$.

Phosphortricyanid, $P(CN)_3$. Zur Darstellung dieser Verbindung wird Phosphortrichlorid mit Silbercyanid unter Zusatz von Chloroform, das als Verdünnungsmittel dient, in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Röhreninhalt in einer Retorte in einem Kohlensäurestrom erwärmt; wenn die Temperatur über 160^0 gestiegen ist, so sublimirt das Phosphorcyanid in langen weissen Nadeln oder Tafeln, die sich an der Luft bei gelindem Erwärmen von selbst entzünden und durch Wasser in Blausäure und phosphorige Säure zersetzt werden:



$$P(CN)_3 + 3H_2O = 3HCN + H_3PO_3.$$

Carbonyl- und Sulfocarbonylverbindungen.

Das Radical Carbonyl, CO, ist zweiwerthig und ist im freien Zustande bekannt; es ist dies das Kohlenoxid, eine ungesättigte Verbindung, die noch zwei freie Verbindungseinheiten enthält und sich daher direct mit Elementen sowohl als auch Atomgruppen vereinigen kann; von demselben leiten sich z. B. folgende Verbindungen ab:

CO Carbonyl oder Kohlenoxid — CO.O Carbonyloxid oder Kohlendioxid

$CO\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ Carbonylchlorid — $CO\left\{\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix}\right.$ Kaliumhydrocarbonat

$CO\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.$ Kaliumcarbonat — COS Carbonylsulfid

$CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$ Carbamid

Die Sulfocarbonylverbindungen enthalten das zweiwerthige Radical CS; sie entsprechen in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung ganz den Carbonylverbindungen:

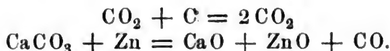
CS.S Sulfocarbonylsulfid oder Kohlendisulfid

$CS\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ Sulfocarbonylchlorid — $CS\left\{\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix}\right.$ Sulfocarbonsäure

$CS\left\{\begin{matrix}SK\\SK\end{matrix}\right.$ Kaliumsulfocarbonat — $CS\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$ Sulfocarbamid

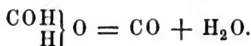
Das Radical Sulfocarbonyl ist bis jetzt nicht isolirt worden.

Kohlenoxid, Carbonyl, CO. Diese Verbindung entsteht immer, wenn man dem Kohlendioxid oder Carbonaten Sauerstoff entzieht; z. B. wenn Kohlendioxid über glühende Kohlen geleitet wird oder wenn man Eisen oder Zink mit Kreide glüht:



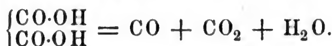
$$CO_2 + C = 2\,CO_2$$
$$CaCO_3 + Zn = CaO + ZnO + CO.$$

Es bildet sich ferner beim Glühen von leicht reducirbaren Metalloxiden, wie Eisenoxid, Zinkoxid, Bleioxid u. s. w. mit Kohle und häufig tritt es als Spaltungsproduct verschiedener Kohlenstoffverbindungen auf. Ameisensäure und ihre Salze zerfallen mit Schwefelsäure erhitzt in Kohlenoxid und Wasser:



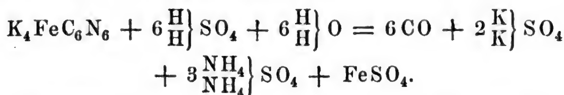
$$\left.\begin{matrix}COH\\H\end{matrix}\right\}O = CO + H_2O.$$

Die Oxalsäure zerfällt unter denselben Umständen in Kohlenoxid, Kohlendioxid und Wasser:



$$\left\{\begin{matrix}CO{\cdot}OH\\CO{\cdot}OH\end{matrix}\right. = CO + CO_2 + H_2O.$$

Auch Blausäure und Metallcyanide liefern mit Schwefelsäure erhitzt Kohlenoxid und man erhält dieses Gas sehr rein und in reichlicher Menge, wenn man gepulvertes Blutlaugensalz mit dem achtfachen Gewichte gewöhnlicher englischer Schwefelsäure erhitzt. Die käufliche Schwefelsäure enthält gewöhnlich noch 10 bis 15 Proc. Wasser, welche an der Zersetzung Theil nehmen, die folgendermaassen stattfindet:



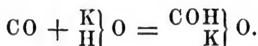
$$K_4FeC_6N_6 + 6\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4 + 6\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 6\,CO + 2\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}SO_4$$
$$+ 3\left.\begin{matrix}NH_4\\NH_4\end{matrix}\right\}SO_4 + FeSO_4.$$

Das Kohlenoxid ist ein farbloses, geruchloses Gas, welches bis jetzt weder durch Druck noch Temperaturerniedrigung verdichtet werden konnte. Es ist in Wasser wenig löslich, hat das specif. Gewicht 0·969 und ist ein sehr heftiges Gift, welches schon in geringer Menge eingeathmet den Tod verursacht. Es ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit schön blauer Flamme zu Kohlendioxid. Mit Sauerstoff geht es so leicht Verbindung ein, dass es bei mässigem Erhitzen vielen Metalloxiden Sauerstoff entzieht und dieselben zu Metallen reducirt:



$$Fe_2O_3 + 3\,CO = 2\,Fe + 3\,CO_2.$$

Unter der Einwirkung von Sonnenlicht verbindet es sich direct mit Chlor zu Carbonylchlorid, $COCl_2$; erhitzt man es mit Aetzkali, so entsteht das Kaliumsalz der Ameisensäure oder Kaliumformat:



$$CO + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\} O.$$

Wie schon erwähnt, zerfällt diese Verbindung mit Schwefelsäure erhitzt wieder in Wasser und Kohlenoxid. Auch mit metallischem Kalium verbindet es sich leicht zu einer eigenthümlichen Verbindung, $C_2O_2K_2$, von der sich eine Reihe merkwürdiger Säuren ableiten, die weiter unten näher beschrieben werden.

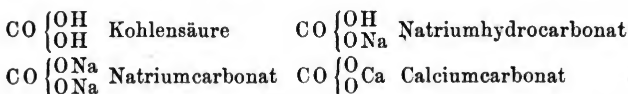
Kohlendioxid, CO_2. Kohlenstoff und alle seine Verbindungen werden mit überschüssigem Sauerstoff erhitzt stets zu Kohlendioxid oxydirt; auch bei langsamen Oxidationen, wie bei Fäulniss, Vermoderung u. s. w., entsteht es, sowie beim Athmungsprocess. Es findet sich fertig gebildet in der Natur in der Atmosphäre und in Wasser gelöst in vielen Mineralquellen. In vulcanischen Gegenden tritt es in grosser Menge aus dem Boden aus, wie in den alten Kratern der Eifel, in der Hundsgrotte bei Neapel und dem Giftthale auf der Insel Java. Zur Darstellung des Kohlendioxids zersetzt man ein kohlensaures Salz oder Carbonat mit Salzsäure oder Schwefelsäure in einem Gasentwicklungsapparate, gewöhnlich verwendet man dazu Calciumcarbonat (Kreide oder Marmor) und Salzsäure oder Natriumcarbonat (Soda) und verdünnte Schwefelsäure.

Das Kohlendioxid ist ein farbloses Gas, das geruchlos ist, aber einen schwach säuerlichen, stechenden Geschmack besitzt. In Wasser ist es ziemlich löslich, mehr im kalten als im warmen und es ist in allem Quellwasser enthalten, dem es seinen erfrischenden Geschmack ertheilt; in grösserer Menge ist es in moussirenden Getränken enthalten, welche unter Druck damit gesättigt sind.

Durch starken Druck oder starkes Abkühlen lässt es sich zu einer Flüssigkeit verdichten, welche bei — 78° siedet; lässt man dieselbe an der Luft verdampfen, so wird so viel Wärme gebunden, dass ein Theil zu einer schneeähnlichen weissen Masse erstarrt. Bringt man eine Röhre mit flüssigem Kohlendioxid in durch Druck verdichtetes Ammoniak und lässt das letztere Verdunsten, so wird die Temperatur so bedeutend er-

niedrigt, dass das Kohlendioxid zu einer durchsichtigen eisähnlichen Masse erstarrt, welche beim Zerdrücken sich in würfelförmige Krystalle theilt. Wird Kalium oder Magnesium in Kohlendioxid erhitzt, so scheidet sich feinvertheilte Kohle ab und das Metall wird in ein Carbonat verwandelt.

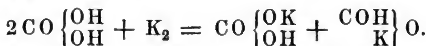
Kohlensäure und Carbonate. Die Lösung des Kohlendioxids in Wasser hat eine schwach saure Reaction; man kann dieselbe als eine Lösung der zweibasischen Kohlensäure betrachten, welche Verbindung im freien Zustande nicht bekannt ist, von der sich aber eine Reihe von Salzen, welche Carbonate genannt werden, ableiten:



$CO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ Kohlensäure $CO\begin{cases}OH\\ONa\end{cases}$ Natriumhydrocarbonat

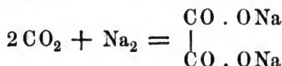
$CO\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases}$ Natriumcarbonat $CO\begin{cases}O\\O\end{cases}Ca$ Calciumcarbonat

Leitet man Kohlendioxid in eine Lösung von Aetzkalk oder von Aetzbaryt, so entsteht ein weisser Niederschlag, da die Carbonate der Erdalkalimetalle in Wasser unlöslich sind; man bedient sich daher des Kalk- oder Barytwassers als Reagens auf freies Kohlendioxid. Die Kohlensäure lässt sich zu Ameisensäure reduciren; dies geschieht, wenn feuchtes Kohlendioxid auf Kalium einwirkt:



$$2\,CO\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + K_2 = CO\begin{cases}OK\\OH\end{cases} + \left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\}O.$$

Leitet man Kohlendioxid über stark erhitztes Natrium, so entsteht Natriumoxalat:



$$2\,CO_2 + Na_2 = \begin{matrix}CO\,.\,ONa\\|\\CO\,.\,ONa\end{matrix}$$

Carbonylchlorid, Chlorkohlenoxid, Phosgen, $COCl_2$. Zur Darstellung dieser Verbindung leitet man gleiche Volumina von trocknem Chlor und trocknem Kohlenoxid in einen grossen Glasballon, der den Sonnenstrahlen ausgesetzt ist; es ist geeignet, das Chlor etwas im Ueberschuss zutreten zu lassen, das man, nachdem Verbindung eingetreten ist, dadurch entfernt, dass man das Product durch eine mit Antimon gefüllte Röhre streichen lässt, von der es in ein mit einer Kältemischung umgebenes Gefäss tritt, wo es sich zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit verdichtet, welche bei $+ 8^0$ siedet. Auch durch Oxydation von Chloroform, CCl_3H, kann

diese Verbindung erhalten werden; zu diesem Zwecke erwärmt man in einem Gasentwicklungsapparate Chloroform mit Kaliumdichromat und einem grossen Ueberschusse von Schwefelsäure und absorbirt das freiwerdende Chlor in einer mit Antimon gefüllten Röhre; es findet dabei folgende Zersetzung statt:



$$2\,CCl_3H + 2\,CrO_3 = 2\,COCl_2 + Cl_2 + H_2O + Cr_2O_3.$$

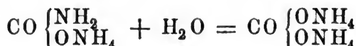
Das Carbonylchlorid riecht unangenehm erstickend und zum Husten reizend; mit Wasser zersetzt es sich rasch in Salzsäure und Kohlendioxid:



$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2\,HCl.$$

Auch mit Bromdampf verbindet sich Kohlenoxid im Sonnenlichte zu Carbonylbromid, COBr; diese Verbindung ist noch nicht näher untersucht.

Carbaminsäure, $CO\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases}$. Diese Verbindung ist im freien Zustande nicht bekannt. Lässt man trocknes Kohlendioxid mit trocknem Ammoniakgas zusammentreten, so bildet sich eine feste, weisse Masse, das Ammoniumcarbonat, $CO\begin{cases}NH_2\\ONH_4\end{cases}$, welches sich beim Erhitzen schon bei 60° verflüchtigt und mit Wasser zusammengebracht in Ammoniumcarbonat sich verwandelt:



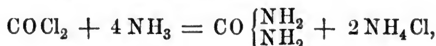
$$CO\begin{cases}NH_2\\ONH_4\end{cases} + H_2O = CO\begin{cases}ONH_4\\ONH_4\end{cases}$$

Weitere Salze dieser Säure sind nicht bekannt, aber man kennt eine Anzahl Aether derselben, d. h. Verbindungen, in denen der Wasserstoff des Hydroxyls durch Alkoholradicale ersetzt ist; dieselben werden später beschrieben werden.



Carbamid, Harnstoff, $CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$.

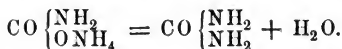
Das Carbamid entsteht, wenn Carbonylchlorid mit trocknem Ammoniak zusammen kommt:



$$COCl_2 + 4\,NH_3 = CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + 2\,NH_4Cl,$$

ferner durch Erhitzen von Ammoniumcarbamat oder von gewöhnlichem käuflichen Ammoniumcarbonat, dem sogenannten

anderthalb kohlensauren Ammoniak, in zugeschmolzenen Röhren auf 130⁰ bis 140⁰, wobei sich Wasser abspaltet:



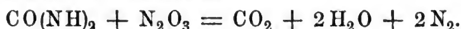
$$CO\begin{cases}NH_2\\ONH_4\end{cases} = CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + H_2O.$$

Das Carbamid kommt im Harn der Säugethiere, Vögel und Reptilien und auch in einigen anderen thierischen Flüssigkeiten vor und war schon lange, ehe seine Constitution bekannt war, unter dem Namen Harnstoff bekannt. Um diesen Körper aus dem Harn abzuscheiden, verdampft man die Flüssigkeit zur dünnen Syrupsconsistenz und setzt nach dem Erkalten reine starke Salpetersäure hinzu, wodurch sich salpetersaurer Harnstoff abscheidet, den man durch Umkrystallisiren reinigt. Die beste Darstellungsweise beruht auf der Umsetzung des Ammoniumcyanats in Carbamid; man verfährt dabei zweckmässig so, dass man 8 Theile entwässertes Blutlaugensalz mit 3 Theilen Pottasche zusammenschmilzt und der Schmelze nach und nach 15 Theile Mennige zusetzt. Das so erhaltene Kaliumcyanat löst man in Wasser auf, setzt dazu 8 Theile Ammoniumsulfat und verdampft zur Trockne. Der Rückstand besteht aus Kaliumsulfat und Carbamid, welches letztere man leicht mit Alkohol von dem darin unlöslichen Sulfat trennen kann. Verdampft man eine Harnstofflösung mit Silbernitrat, so entstehen Silbercyanat und Ammoniumnitrat.

Der Harnstoff krystallisirt in Nadeln oder langen gestreiften Prismen; er ist sehr löslich in Wasser, in Alkohol, fast unlöslich in Aether und schmeckt kühlend wie Salpeter. Die Lösung reagirt neutral; trotzdem hat diese Verbindung einen scharf ausgeprägten basischen Charakter und verbindet sich wie das Ammoniak mit Säuren zu wohlkrystallisirten Salzen, unter denen das Nitrat, $CO(NH_2)_2HNO_3$, sehr charakteristisch ist; dieses Salz ist leicht löslich in Wasser, aber nur wenig in Salpetersäure; versetzt man daher eine nicht zu verdünnte Harnstofflösung mit überschüssiger, starker Salpetersäure, so scheidet sich das Nitrat in glänzenden Blättchen aus; aus Wasser krystallisirt es in Prismen. Auch die Verbindung des Harnstoffs mit Oxalsäure ist nur wenig löslich in Wasser und fällt auf Zusatz dieser Säure zu einer Harnstofflösung als weisser krystallinischer Niederschlag, $2CO(NH_2)_2, H_2C_2O_4$, aus.

Auch mit Metalloxiden und Salzen geht das Carbamid bestimmte Verbindungen ein. Durch Mercuridnitrat wird eine Harnstofflösung gefällt; der weisse Niederschlag hat die Zu-

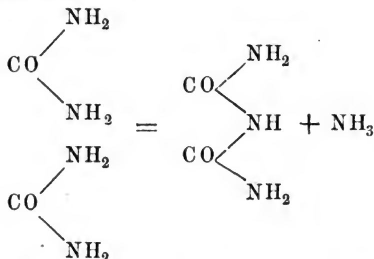
sammensetzung $2\,CO(NH_2)_2\ 3\,HgO, (NO_3)_2Hg$. Man benutzt diese Reaction, um den Harnstoff im Harn quantitativ zu bestimmen. Man mischt zwei Volume des Harns mit einem Volum eines Gemisches von gleichen Theilen kalt gesättigter Lösungen von Aetzbaryt und Baryumnitrat und filtrirt den aus Baryumsulfat und Phosphat bestehenden Niederschlag ab. Von dem Filtrat misst man 15 Cubikcentimeter ab und setzt dazu aus einer Bürette tropfenweise eine titrirte Quecksilbernitratlösung hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit von Sodalösung gelb gefärbt wird, sich also etwas Quecksilber in Lösung befindet. Die Quecksilberlösung wird am zweckmässigsten so titrirt, dass 1 C. C. 0·01 Gramme Harnstoff entspricht; die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter giebt dann an, wie viel Centigramme Harnstoff in 1 C. C. des Harns enthalten sind. Durch Einwirkung von Stickstofftrioxid auf das Carbamid entstehen Kohlendioxid, Wasser und Stickstoff:



$$CO(NH)_2 + N_2O_3 = CO_2 + 2\,H_2O + 2\,N_2.$$

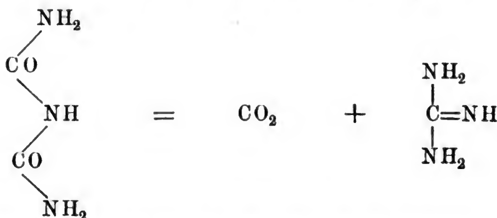
Erhitzt man es mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren über 100⁰, so zerfällt es in Kohlendioxid und Ammoniak; dieselbe Zersetzung tritt beim Faulen des Harns ein; man benutzt diese Reaction zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs, indem man den Harn mit einer ammoniakalischen Lösung von Baryumchlorid erhitzt und das gebildete Baryumcarbonat wägt.

Biuret, $C_2H_5N_3O_2$, entsteht, wenn Harnstoff auf 150^0 bis 160^0 erhitzt wird:



Das Biuret bildet farblose, nadelförmige Krystalle und ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter löslich. Beim Erhitzen über 170^0 verwandelt es sich unter Entweichen von

Ammoniak in Cyanursäure. Wird es in einem Strome von trocknem Chlorwasserstoff erhitzt, so bildet sich neben Cyanursäure auch Kohlendioxid und Guanidin, CH_5N_3:



Das Guanidin ist eine starke Base, welche später beschrieben wird.

Hydroxylcarbamid, $CO\begin{cases} N\begin{cases} OH \\ H \end{cases} \\ N\begin{cases} OH \\ H \end{cases} \end{cases}$, entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin, $N\begin{cases} OH \\ H \\ H \end{cases}$, auf Cyansäure und wird erhalten, wenn man eine Lösung von Hydroxylaminnitrat in absolutem Alkohol bei — 10° mit einer concentrirten wässerigen Kaliumcyanatlösung mischt; er bildet weisse Nadeln, die bei 130° schmelzen.

Carbonylsulfid, Kohlenoxysulfid, COS. Schwefel kann sich mit Kohlenoxid bei höherer Temperatur direct verbinden und es bildet sich daher Carbonylsulfid, wenn man mit Schwefeldampf gemischtes Kohlenoxid durch eine rothglühende Porcellanröhre leitet. Am besten stellt man diese Verbindung aus Kaliumsulfocyanat dar, welches man in kaltes Gemische von 4 Theilen Wasser und 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure einträgt. Unter diesen Umständen zerfällt, wie schon erwähnt, die freiwerdende Sulfocyansäure in Ammoniak und Kohlenoxysulfid unter Aufnahme von Wasser:



$$CNSH + H_2O = NH_3 + COS.$$

Das Kohlenoxysulfid ist ein farbloses Gas, dessen Geruch zugleich an Harz und an Schwefelwasserstoff erinnert; es ist sehr leicht entzündlich und brennt mit schön blauer Flamme. In Wasser ist es etwas löslich und scheint in einigen Schwefelquellen vorzukommen. Von Kalilauge wird es langsam gelöst unter Bildung von Kaliumsulfid und Kaliumcarbonat:

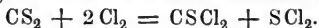


$$COS + 4\,KOH = K_2S + K_2CO_3 + H_2O.$$

Kohlendisulfid, Schwefelkohlenstoff, CS_2, bildet sich, wenn Schwefeldampf über glühende Kohle geleitet wird; man erhält eine farblose, schwere Flüssigkeit, welche sehr unangenehm riecht; dieser Geruch rührt von einer Verunreinigung her und verschwindet, wenn man den rohen Schwefelkohlenstoff mit Wasser in verschlossenen Gefässen auf 100° erhitzt. Die reine Verbindung riecht schwach ätherisch und kocht bei 43·3°; lässt man sie durch einen kräftigen Luftstrom rasch verdunsten, so wird so viel Wärme gebunden, dass ein Theil zu einer festen, weissen, blumenkohlähnlichen Masse erstarrt, die bei — 12° schmilzt. Der Schwefelkohlenstoff ist in Wasser unlöslich und hat das specifische Gewicht 1·272 bei 0°; er ist ausserordentlich leicht entzündlich; sein mit Luft gemengter Dampf entzündet sich schon bei 149°. Man gewinnt ihn fabrikmässig und benutzt ihn als vortreffliches Lösungsmittel für Harze, fette Oele, Kautschuk, Schwefel, Phosphor u. s. w. Sein Dampf eingeathmet erzeugt Schwindel, Congestionen und heftiges Erbrechen; wegen dieser giftigen Eigenschaften als auch seiner leichten Entzündlichkeit halber hat man beim Gebrauch grösserer Mengen die höchste Vorsicht zu beobachten.

Sulfocarbonsäure und Sulfocarbonate. Gerade wie sich das Kohlendioxid mit Oxiden zu Carbonaten verbindet, so vereinigt sich das Kohlendisulfid mit Sulfiden zu Salzen, welche Sulfocarbonate genannt werden. Die Natriumverbindung erhält man, wenn man Schwefelkohlenstoff in einer Lösung von Natriumsulfid auflöst. Das Natriumsulfocarbonat, Na_2CS_3, ist sehr löslich in Wasser; Alkohol fällt es aus dieser Lösung als braunrothe dicke Flüssigkeit; versetzt man dieselbe mit Salzsäure und fügt Wasser hinzu, so erhält man die freie Sulfocarbonsäure, $CS\begin{cases}SH\\SH\end{cases}$, ein schweres, braunes Oel, das eigenthümlich riecht. Die Sulfocarbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle sind in Wasser löslich; die der anderen Metalle unlöslich.

Sulfocarbonylchlorid, $CSCl_2$, ist eine heftig riechende, bei 70° siedende Flüssigkeit, die sich nebst Schwefelchlorid bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff bildet:



$$CS_2 + 2\,Cl_2 = CSCl_2 + SCl_2.$$

Sulfocarbaminsäure, $CS\begin{cases}NH_2\\SH\end{cases}$. Das Ammoniaksalz

dieser Säure bildet sich neben Ammoniumsulfocarbonat, wenn man Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol zusammenbringt. Es krystallisirt in grossen gelben Prismen und zerfällt auf 100° erhitzt in Ammoniumsulfocyanat und Schwefelwasserstoff. Salzsäure scheidet aus dem Ammoniumsulfocarbamat die freie Säure ab, als röthliches Oel, das von selbst bald in Sulfocyansäure und Schwefelwasserstoff zerfällt.

Sulfocarbamid, Schwefelharnstoff, $CS\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$, bildet sich, wenn Ammoniumsulfocyanat einige Stunden auf 170° erhitzt wird, wobei es sich, analog dem Ammoniumcyanat, in das isomere Sulfocarbamid umsetzt. Es krystallisirt in langen seideglänzenden Nadeln und verbindet sich wie der Harnstoff mit Säuren; von den Salzen krystallisirt das Nitrat, $CS(NH_2)_2NO_3H$, besonders hübsch. Erhitzt man Schwefelharnstoff über 170°, so entweichen Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak und es bleibt ein gelbliches Pulver, Melam, $C_{11}N_{11}H_9$, genannt, zurück.

Säuren aus Kohlenoxidkalium.

Leitet man reines Kohlenoxid über geschmolzenes Kalium, so wird es reichlich absorbirt und das Metall verwandelt sich in eine schwammartige, schwarze Masse, deren einfachste Formel $C_2O_2K_2$ ist; diese Verbindung entsteht auch bei der Darstellung von Kalium als Nebenproduct. An trockner Luft ist dieselbe unveränderlich; von feuchter Luft wird sie langsam verändert und färbt sich zuerst roth und dann gelb; von Wasser wird sie mit grosser Heftigkeit, oft unter Explosion zersetzt. Trägt man frisch bereitetes Kohlenoxidkalium vorsichtig in verdünnte Salzsäure ein, so erhält man eine in weissen Nadeln krystallisirende Säure, die Trihydrocarboxylsäure genannt wird und deren Zusammensetzung durch $C_2O_2H_2$ oder ein Vielfaches dieser einfachsten Formel ausgedrückt wird. Ihre farblose Lösung färbt sich bei Luftzutritt und setzt nach und nach schwarze Nadeln von Bihydroxylsäure, $C_3O_3H_2$, ab; aus der durch Zutritt feuchter Luft schon etwas veränderten schwarzen Masse hat man die Hydrocarboxylsäure, $C_4O_4H_2$, abgeschieden. Zieht man das an der Luft roth gewordene Kohlenoxidkalium mit Wasser aus, so erhält man eine rothe Lösung des Kaliumsalzes der Rhozidonsäure, $C_5H_4O_6$, die man

durch Einwirkung von Salzsäure auf die rothe Masse in farblosen Krystallen erhält, welche bei 100° Krystallwasser verlieren und schwarz werden. Die Rhozidonsäure ist zweibasisch; aus der Lösung des Kaliumsalzes fällt Silbernitrat rothes Silberrhozidonat, $C_5H_2O_6Ag_2$; das Baryum- und Bleisalz können ähnlich als dunkelrothe Niederschläge erhalten werden. Kocht man Kaliumrhozidonat mit Kalilauge, so entsteht Kaliumkrokonat, $C_5O_5K_2$, das auch in der an der Luft gelb gewordenen Masse enthalten ist. Um die reine Krokonsäure, $C_5O_5H_2$, zu erhalten, übergiesst man das Kaliumsalz mit Alkohol, fügt Schwefelsäure hinzu, giesst vom gebildeten Kaliumsulfat ab und verdunstet die Lösung. Die Krokonsäure krystallisirt in gelben Blättern. Durch Salpetersäure werden Krokonsäure und Rhodizonsäure zu Leukonsäure, $C_5H_8O_9$, oxydirt; dieselbe ist sehr löslich in Wasser und wird aus dieser Lösung durch Alkohol als farbloser Syrup gefällt; sie ist dreibasisch.

Die Constitution dieser eigenthümlichen Verbindungen ist noch gänzlich in Dunkel gehüllt.

Fettkörper und verwandte wasserstoffärmere Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} oder Paraffine.

Von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, wie dieselben auch nach dem Anfangsgliede benannt werden, sind die bis zu vier Atomen Kohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig; die darauf folgenden sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten, welche schwach aber eigenthümlich ätherisch riechen; die kohlenstoffreichsten sind feste krystallinische Körper, welche bei höherer Temperatur schmelzen. Ein Gemisch der letzteren ist die unter dem Namen Paraffin bekannte Substanz, welche ihren Namen (von *parum affinitatis*) davon erhalten hat, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur von energisch wirkenden chemischen Agentien, wie Schwefelsäure,

Salpetersäure, Chromsäure nicht angegriffen wird. Aber auch die flüssigen und gasförmigen Körper dieser Gruppe zeigen dieselbe Widerstandsfähigkeit und es erscheint daher passend, die ganze Reihe als Paraffine zu bezeichnen. Bei erhöhter Temperatur werden sie selbst von verdünnter Salpetersäure und Chromsäure oxydirt und dabei fast vollständig zu Wasser und Kohlendioxid verbrannt; Chromsäure erzeugt ausserdem noch etwas Essigsäure und bei Einwirkung von Salpetersäure entstehen kleine Mengen von flüchtigen fetten Säuren, Bernsteinsäure, Nitrile und andere Körper.

Lässt man Chlor im zerstreuten Tageslichte auf die Paraffine einwirken, so bilden sich Substitutionsproducte; im directen Sonnenlichte dagegen wird diese Reaction gewöhnlich so heftig, dass Kohle ausgeschieden wird. Noch energischer als Chlor allein, wirkt dieses Element in Gegenwart von Jod; es scheint dies darauf zu beruhen, dass Chlorjod chemisch wirksamer ist, als freies Chlor. Bei gemässigter Einwirkung wird ein Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt und es entstehen Chloride der einwerthigen Alkoholradicale; aus Sumpfgas erhält man Methylchlorid:

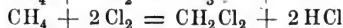


$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl.$$

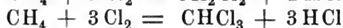
Stets bilden sich aber, auch noch ehe die Gesammtmenge des Kohlenwasserstoffs angegriffen ist, höher chlorirte Producte, die natürlich, wenn man die Reaction andauern lässt, vorherrschen; so liefert das Sumpfgas folgende Substitutionsproducte:



$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$



$$CH_4 + 2\,Cl_2 = CH_2Cl_2 + 2\,HCl$$



$$CH_4 + 3\,Cl_2 = CHCl_3 + 3\,HCl$$



$$CH_4 + 4\,Cl_2 = CCl_4 + 4\,HCl$$

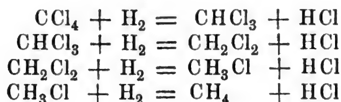
Auch im Aethan, C_2H_6, lassen sich die sechs Wasserstoffatome nach und nach durch Chlor ersetzen; im Propan, C_3H_8, dagegen konnten bis jetzt nur sechs Atome substituirt werden und auch im Hexan, C_6H_{14}, hat man nur sechs Atome Chlor an die Stelle von Wasserstoff anführen können. Brom wirkt ähnlich wie Chlor, aber viel weniger energisch; Jod zeigt gar keine Einwirkung auf die Paraffine. Die Chloride der einwerthigen Radicale kann man leicht durch doppelte Zersetzungen in andere Verbindungen überführen; so entsteht aus dem Methylchlorid, wenn man es mit Kalilauge erhitzt, Methylhydroxid oder Methylalkohol:



$$CH_3Cl + KOH = CH_3OH + KCl.$$

Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure werden die Chloride beim Erhitzen in Jodide und in Chlorwasserstoff verwandelt.

Umgekehrt können aus den Verbindungen der einwerthigen Radicale wieder die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe erhalten werden; aber auch die Verbindungen mehrwerthiger Radicale lassen sich durch eine solche umgekehrte Substitution wieder in Kohlenwasserstoffe überführen. Die Substitutionsproducte des Sumpfgases verlieren Chlor, wenn man sie mit Zink und Salzsäure behandelt, welches durch Wasserstoff ersetzt wird:



$$
\begin{aligned}
CCl_4 + H_2 &= CHCl_3 + HCl \\
CHCl_3 + H_2 &= CH_2Cl_2 + HCl \\
CH_2Cl_2 + H_2 &= CH_3Cl + HCl \\
CH_3Cl + H_2 &= CH_4 + HCl
\end{aligned}
$$

Noch leichter, als die Chloride, werden durch diese Reaction die Jodide reducirt:



$$2\,C_3H_7J + 2\,HCl + Zn_2 = 2\,C_3H_8 + ZnJ_2 + ZnCl_2.$$

Da nun Jodwasserstoff die einwerthigen sowohl als mehrwerthigen Alkohole in einwerthige Jodide verwandelt, so ist es leicht, aus einem jeden Alkohol das betreffende Paraffin zu erhalten. Amylalkohol, $C_5H_{11}OH$, mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, giebt Amyljodid:



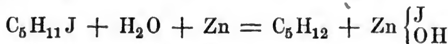
$$C_5H_{11}OH + HJ = C_5H_{11}J + H_2O.$$

Der sechswerthige Alkohol, Mannit, $C_6H_8(OH)_6$, wird durch diese Reaction im Hexyljodid unter Bildung von Wasser und Freiwerden von Jod verwandelt:



$$C_6H_8(OH)_6 + 11\,HJ = C_6H_{13}J + 6\,H_2O + 5\,J_2.$$

Statt diese Jodide mit Zink und Salzsäure zu behandeln, kann man sie auch mit Zink und Wasser in verschlossenen Gefässen auf 150⁰ erhitzen, wobei basisches Zinkjodid entsteht:



$$C_5H_{11}J + H_2O + Zn = C_5H_{12} + Zn\begin{cases}J \\ OH\end{cases}$$

Dieser Bildungsweise zufolge werden diese Kohlenwasserstoffe als Hydrüre der Alkoholradicale bezeichnet; das Hexan, C_6H_{14}, führt deshalb auch die Namen Hexylhydrür oder Hexylwasserstoff. Eine solche Benennung kann aber leicht zu dem Glauben verleiten, dass ein Wasserstoffatom in denselben nicht so fest oder auf andere Weise gebunden wäre als die übrigen, was nicht der Fall ist; ausserdem können diesel-

ben aber auch durch weitere Substitution in Verbindungen zwei- und mehrwerthiger Radicale verwandelt werden; aus Propan, C_3H_8, erhält man durch Einwirkung von Chlor:



C_3H_7Cl Propylchlorid, $C_3H_6Cl_2$ Propylenchlorid,
$C_3H_5Cl_3$ Propenylchlorid,

und diesem Kohlenwasserstoffe kommen deshalb mit demselben Rechte die Namen Propylwasserstoff, Propylenwasserstoff und Propenylwasserstoff zu.

Eine zweite allgemeine Methode der Darstellung der Paraffine besteht darin, dass man den einwerthigen Jodiden Jod durch Einwirkung von Metallen entzieht. Da aber, wie schon näher erörtert worden, die einwerthigen Radicale nicht für sich existiren können, so vereinigen sich im Augenblicke des Freiwerdens zwei mit ihren freien Verbindungseinheiten; wird trocknes Methyljodid mit Zink auf 150° erhitzt, so erhält man Aethan:



$$2\,CH_3J + Zn = C_2H_6 + ZnJ_2.$$

Auf ein Gemisch von Aethyljodid und Amyljodid wirkt Natrium heftig ein und es entsteht der Kohlenwasserstoff C_7H_{16}:

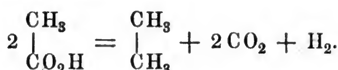


$$C_2H_5J + C_5H_{11}J + Na_2 = C_7H_{16} + 2\,NaJ.$$

Diese synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoffe bezeichnet man gewöhnlich mit den Namen der Alkoholradicale, aus deren Vereinigung sie entstanden sind; man glaubte nämlich früher, dass dieselben anders constituirt seien, als die Kohlenwasserstoffe, welche man erhält, wenn man in dem Jodid eines Alkoholradicales das Jod durch Wasserstoff ersetzt. Während die letzteren als Hydrüre der Alkoholradicale betrachtet wurden, nahm man an, dass die ersteren die freien Radicale seien, von denen sich zwei mit einander vereinigen, um ein Molecül zu bilden, gerade wie das Molecül des freien Wasserstoffes aus zwei Atomen besteht. Es hat sich aber gezeigt, dass das Aethan, das man als Aethylwasserstoff betrachtet, identisch ist mit dem Dimethyl; beide haben dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften; aus beiden erhält man durch Einwirkung von Chlor als erstes Substitutionsproduct Aethylchlorid, C_2H_5Cl. Ebenso ist in dem Aethylamyl ein Kohlenstoffatom des Aethyls mit einem des Amyls genau auf dieselbe Weise vereinigt, wie alle übrigen Atome mit einander verbunden sind; es ist daher verständlich, dass, wenn man diesen Kohlenstoff mit Chlor behandelt, man nicht Aethyl-

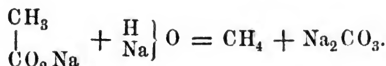
chlorid und Amylchlorid erhält, sondern dass Heptylchlorid, $C_7H_{15}Cl$, entsteht.

Noch auf verschiedene andere Weisen können Paraffine entstehen. So erhält man sie aus den fetten Säuren, wenn man ein Alkalisalz derselben der Elektrolyse unterwirft. Bei der Zersetzung von Säuren und Salzen durch den galvanischen Strom wird stets das Metall oder der basische Wasserstoff am — Pol und der Rest der Verbindung am + Pol ausgeschieden. Kaliumacetat, $C_3H_3KO_2$, wird demnach bei der Elektrolyse in Kalium und in $C_2H_3O_2$ zerlegt; da diese Zersetzung in wässeriger Lösung stattfindet, so tritt kein freies Kalium, sondern statt dessen Wasserstoff am — Pol auf und die Gruppe $C_2H_3O_2$, die nicht für sich bestehen kann, zerfällt in Kohlendioxid und Methyl, CH_3, von dem sich zwei zu Aethan vereinigen. Die elektrolytische Zersetzung der Essigsäure lässt sich daher durch folgende Gleichung ausdrücken:



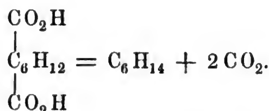
$$2\begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CO_2H\end{array} = \begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CH_3\end{array} + 2CO_2 + H_2.$$

Paraffine bilden sich auch aus fetten Säuren und den Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$, wenn sie mit Alkalien erhitzt werden; so erhält man aus Natriumacetat und Aetznatron reines Sumpfgas:



$$\begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CO_2Na\end{array} + \left.\begin{array}{l}H\\ Na\end{array}\right\} O = CH_4 + Na_2CO_3.$$

Korksäure, $C_8H_{14}O_4$, liefert mit Aetzbaryt erhitzt Hexan, C_6H_{14}:



$$\begin{array}{l}CO_2H\\ |\\ C_6H_{12}\\ |\\ CO_2H\end{array} = C_6H_{14} + 2CO_2.$$

Alle Kohlenstoffverbindungen lassen sich, wenn man sie mit einem grossen Ueberschusse von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt, in Paraffine umwandeln; hierbei entsteht nebenbei freies Jod und je nach der Natur der angewandten Substanz Wasser, Oxide des Kohlenstoffs, Ammoniak u. s. w. Die so erhaltenen Paraffine enthalten entweder eine gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen

und Molecül, wie die Substanz selbst oder sind aus dieser durch Abspaltung von Kohlenstoff und Addition von Wasserstoff entstanden.

Sehr häufig treten diese Kohlenwasserstoffe auch als Zersetzungsproducte auf, wenn organische Substanzen unter Luftabschluss erhitzt werden; sie sind deshalb im Steinkohlentheer enthalten, namentlich in solchem aus wasserstoffreichen Kohlen, wie Canelkohle und Bogheadkohle; auch im Holztheer kommen sie vor, und in verschiedenen Steinölen, welche ein Zersetzungsproduct organischer Gebilde sind; namentlich ist das Steinöl aus Pennsylvanien der Hauptmenge nach ein Gemisch dieser Kohlenwasserstoffe. Um sie aus Theeröl oder Steinöl abzuscheiden, behandelt man diese Flüssigkeiten zuerst mit concentrirter Schwefelsäure und dann mit rauchender Salpetersäure oder einem Gemisch von starker Salpetersäure und Schwefelsäure. Alle anderen in diesen Oelen enthaltenen Körper werden dadurch entfernt, indem Oxydationsproducte oder Nitrokörper entstehen, welche entweder in den Säuren löslich sind oder sehr schwer flüchtig sind. Die obenauf schwimmende leichte Oelschicht wird mit Wasser gewaschen, destillirt und dann über Natrium rectificirt. Man erhält so ein Destillat, das nur aus Paraffinen besteht, welche man durch fortgesetzte fractionirte Destillation von einander trennen kann.

Schon in dem Capitel über Isomerie ist erwähnt, dass bei diesen Kohlenwasserstoffen zahlreiche Fälle von Isomerie möglich sind; doch sind von denselben bis jetzt nur wenige untersucht. Die Paraffine, deren Constitution mit ziemlicher Sicherheit ermittelt worden ist, lassen sich in vier Gruppen ordnen.

1. Normale Paraffine. Die Kohlenstoffatome sind in einer einfachen Kette an einander gereiht oder kein Kohlenstoffatom steht mit mehr als zwei anderen in Verbindung; zu dieser Gruppe gehören folgende:

		Siedepunkt
Methan	$C H_4$	Gas
Aethan	C_2H_6	„
Propan	C_3H_8	„
Butan	C_4H_{10}	+ 1°
Pentan	C_5H_{12}	38°
Hexan	C_6H_{14}	69·5°
Heptan	C_7H_{16}	100·5°
Octan	C_8H_{18}	124°

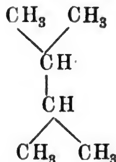
		Siedepunkt
Dodekan	$C_{12}H_{26}$	202°
Hekdekan	$C_{16}H_{34}$	278°

2. Die der zweiten Gruppe angehörigen Kohlenwasserstoffe leiten sich vom Propan auf die Art ab, dass sich an das mittlere Kohlenstoffatom eine einfache Kette anlagert. Das Anfangsglied dieser Reihe enthält demnach 4 Atome Kohlenstoff; man kann dasselbe als Sumpfgas betrachten, in welchem 3 Atome Wasserstoff durch Methyl ersetzt sind, und mit dem Namen T r i m e t h y l m e t h a n bezeichnen.

Folgende Paraffine gehören hierher:

		Siedepunkt
Trimethylmethan	$CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$	— 15°
Dimethyläthylmethan (Amylwasserstoff)	$CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right.$	+ 30°
Dimethylpropylmethan (Aethylbutyl)	$CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\right.$	62°
Dimethylbutylmethan (Aethylamyl)	$CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right.$	91°

3. In den Kohlenwasserstoffen der dritten Gruppe sind je zwei Kohlenstoffatome mit drei anderen vereinigt; das erste Glied der Reihe enthält sechs Atome Kohlenstoff und seine Constitution wird ausgedrückt durch die Formel:



Derselbe lässt sich auffassen als Aethan, in dem 4 Atome Wasserstoff durch Methyl ersetzt sind und kann als T e t r a m e t h y l ä t h a n bezeichnet werden. Hierher gehören:

		Siedepunkt
Tetramethyläthan (Diisopropyl)	$C_2 H_2 (CH_3)_4$	58°
Tetramethylpropan	$C_3 H_4 (CH_3)_4$	unbekannt
Tetramethylbutan (Diisobutyl)	$C_4 H_6 (CH_3)_4$	109°
Tetramethylpentan (Amylbutyl)	$C_5 H_8 (CH_3)_4$	132°
Tetramethylhexan (Diamyl)	$C_6 H_{10} (CH_3)_4$	158°

4. Ein Atom Kohlenstoff ist mit vier anderen verbunden:

		Siedepunkt
Tetramethylmethan	$C\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$	9·5°
Dimethyldiäthylmethan	$C\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases}$	86°

Die Paraffine, welche in der Steinkohlennaphta und im Steinöl enthalten sind, scheinen ihren Siedepunkten nach den zwei ersten Gruppen anzugehören; aus dem Petroleum von Pennsylvanien hat man Kohlenwasserstoffe von C_2H_6 bis $C_{16}H_{34}$ abgeschieden; dasselbe enthält zwei isomere Reihen, von welchen nachstehende so rein, als man es durch fractionirte Destillation bei einem solch complicirten Gemische erreichen kann, erhalten worden sind:

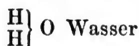
	Siedepunkt		Siedepunkt
C_4H_{10}	0°	—	—
C_5H_{12}	38° bis 39°	C_5H_{12}	30°
C_6H_{14}	69° „ 70°	C_6H_{14}	61°
C_7H_{16}	99°	C_7H_{16}	91°
C_8H_{18}	124°	C_8H_{18}	118°

Auch feste Paraffine kommen in der Natur vor; so ist ein solches, welches die Formel $C_{16}H_{34}$ hat, im Rosenöl enthalten; namentlich aber ist das canadische Steinöl reich daran; hierher gehören auch die als Erdwachs u. s. w. bezeichneten Körper. Die Bogheadkohle, welche bei der Destillation reichliche Mengen von flüssigen und festen Paraffinen liefert, enthält

die festen schon zum Theil fertig gebildet und dieselben können daraus durch Alkohol oder Aether ausgezogen werden.

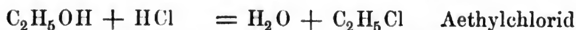
Verbindungen einwerthiger Radicale.

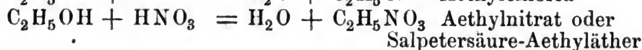
Durch Substitution eines Atoms Wasserstoff in den im Vorhergehenden betrachteten Kohlenwasserstoffen entstehen Verbindungen, in welchen der Rest des Kohlenwasserstoffs als einwerthiges Radical fungirt. Zur Darstellung solcher Verbindungen wird gewöhnlich nicht von den Kohlenwasserstoffen ausgegangen, sondern von den Alkoholen, nach welchen diese Radicale den Namen Alkoholradicale erhalten haben. Die Alkohole sind Hydroxyde oder Verbindungen, in welchen der Kohlenwasserstoffrest mit Hydroxyl, OH, verbunden ist. So kann man den Aethylalkohol, C_2H_5OH, auffassen als Aethan, C_2H_6, in welchem ein Atom Wasserstoff durch die einwerthige Gruppe OH ersetzt ist oder, was dasselbe ist, als Wasser, welches an der Stelle von einem Atom Wasserstoff das Radical Aethyl enthält:

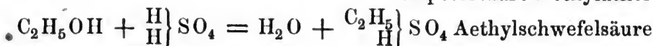

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O$ Wasser


$\left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right\} O$ Aethylhydroxid oder Aethylalkohol

Die Alkohole zeigen in ihren chemischen Beziehungen grosse Aehnlichkeit mit den Hydroxiden einwerthiger Elemente, wie Kaliumhydroxid, KOH. Gerade wie dieser Körper sich mit Säuren zu einem Kaliumsalz und zu Wasser umsetzt, so entstehen aus den Alkoholen durch Einwirkung von Säuren sogenannte zusammengesetzte Aether, indem das Alkoholradical den Wasserstoff der Säure vertritt:

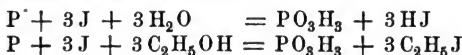

$C_2H_5OH + HCl = H_2O + C_2H_5Cl$ Aethylchlorid


$C_2H_5OH + HNO_3 = H_2O + C_2H_5NO_3$ Aethylnitrat oder Salpetersäure-Aethyläther


$C_2H_5OH + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} SO_4 = H_2O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} SO_4$ Aethylschwefelsäure

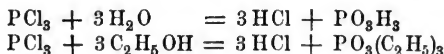
Bei vielen anderen Reactionen verhalten sich die Alkohole ganz analog dem Wasser, da die chemischen Eigenschaften ihrer Radicale mehr denen des Wasserstoffs gleichen als denen der Metalle. Durch die Einwirkung von Jod und Phosphor auf Wasser erhält man phosphorige Säure und Jodwasserstoff;

lässt man beide Elemente zusammen auf einen Alkohol einwirken, so bildet sich sein Jodid:



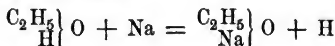
$$P + 3J + 3H_2O = PO_3H_3 + 3HJ$$
$$P + 3J + 3C_2H_5OH = PO_3H_3 + 3C_2H_5J$$

Phosphortrichlorid setzt sich mit Wasser zu Salzsäure und phosphoriger Säure um; mit Aethylalkohol erzeugt es Aethylphosphit oder den Aethyläther der phosphorigen Säure:



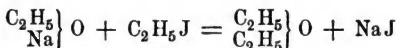
$$PCl_3 + 3H_2O = 3HCl + PO_3H_3$$
$$PCl_3 + 3C_2H_5OH = 3HCl + PO_3(C_2H_5)_3$$

Die Alkalimetalle reagiren heftig auf die Alkohole, unter Freiwerden von Wasserstoff entsteht ein gemischtes Oxid oder Alkohol, in welchem der Wasserstoff des Hydroxyls durch das Alkalimetall substituirt ist:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + Na = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O + H$$

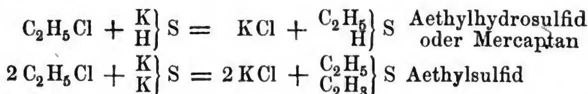
Den Wasserstoff des Hydroxyls kann man aber auch durch Alkoholradicale selbst ersetzen und man erhält so Verbindungen, welche Aether genannt werden; so bildet sich der Diäthyläther, wenn man Natriumäthylat mit Aethyljodid zusammenbringt:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O + C_2H_5J = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + NaJ$$

Nimmt man statt Aethyljodid die Jodverbindung eines anderen Alkoholradicals, so erhält man einen gemischten Aether, wie Aethylamyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$.

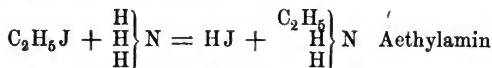
Der Sauerstoff der Alkohole und Aether kann durch Schwefel vertreten werden; solche Verbindungen entstehen durch die Einwirkung der Alkoholchloride auf Sulfide der Alkalimetalle:



$$C_2H_5Cl + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S = KCl + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S \text{ Aethylhydrosulfid oder Mercaptan}$$
$$2C_2H_5Cl + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S = 2KCl + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}S \text{ Aethylsulfid}$$

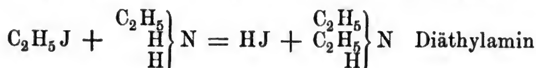
Die Analogie der Alkoholradicale mit Wasserstoff tritt besonders schlagend hervor, wenn dieselben Wasserstoff im Ammoniak ersetzen, wodurch Verbindungen entstehen, welche zusammengesetzte Ammoniake oder Amine genannt werden. Dieselben sind ohne Zersetzung flüchtige Körper,

welche dem Ammoniak ähnlich riechen und sich wie dieses direct mit Säuren zu Salzen verbinden. Man kann diese Verbindungen erhalten, wenn man die Jodide der Alkoholradicale mit weingeistigem Ammoniak erhitzt:



$$C_2H_5J + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = HJ + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \text{Aethylamin}$$

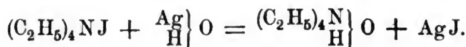
Wird das Aethylamin wieder mit Aethyljodid erhitzt, so wird ein zweites Wasserstoffatom durch Aethyl ersetzt:



$$C_2H_5J + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = HJ + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N \quad \text{Diäthylamin}$$

Das Diäthylamin derselben Reaction unterworfen giebt Triäthylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$. Statt durch ein und dasselbe Radical kann man auch die 3 Wasserstoffatome des Ammoniaks durch verschiedene Radicale ersetzen und gemischte Amine wie Methyläthylamylamin, $\left.\begin{matrix}C\,H_3\\C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$, erhalten.

Die Triamine verbinden sich direct mit den Jodiden der Alkoholradicale, analog wie sich Ammoniak mit Jodwasserstoff verbindet. Man erhält so eigenthümliche Verbindungen, welche nicht wie die Salze der Amine unter Freiwerden der Base zersetzt werden; auf Teträthylammoniumjodid, $(C_2H_5)_4NJ$, hat z. B. Kalilauge keine Einwirkung, feuchtes Silberoxid aber zersetzt dieses Jodid und es entsteht Teträthylammoniumhydroxid:

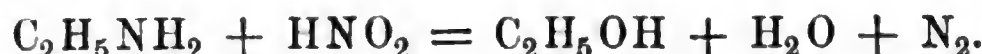


$$(C_2H_5)_4NJ + \left.\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_4N\\H\end{matrix}\right\}O + AgJ.$$

Diese Hydroxide sind nicht ohne Zersetzung flüchtig und lösen sich leicht in Wasser zu stark alkalischen und ätzenden Flüssigkeiten, welche mit Metallsalzen ganz ähnliche Reactionen geben, wie Kalilauge. Sie haben also die grösste Aehnlichkeit mit den ätzenden Alkalien und bilden wie diese, wenn sie mit Säuren zusammenkommen, unter Austreten von Wasser Salze, welche meistens gut krystallisiren. Die Verbindungen der Amine mit Chlorwasserstoff wie auch die zusammengesetzten Ammoniumchloride verbinden sich gerade wie Ammonium und Kaliumchlorid mit Platintetrachlorid zu gelbgefärbten, meist schwerlöslichen, krystallisirten Doppelsalzen und

ihre schwefelsauren Salze vereinigen sich mit Aluminiumsulfat zu Alaunen, die isomorph mit Ammonium und Kaliumalaun sind.

Die Monamine verwandeln sich durch die Einwirkung von salpetriger Säure in Alkohole; gerade wie Ammoniumnitrit sich leicht zu Wasser und Stickstoff zersetzt, so geben die Hydrochlorate dieser Basen, mit einer Lösung von Silbernitrit gekocht, unter Entweichung von Stickstoff den entsprechenden Alkohol:



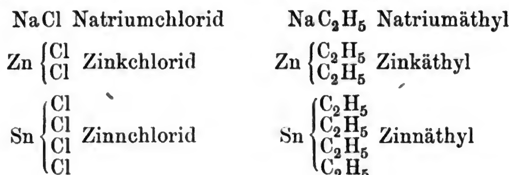
$$C_2H_5NH_2 + HNO_2 = C_2H_5OH + H_2O + N_2.$$

Die dem Stickstoff analogen Elemente Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth gehen ebenfalls Verbindungen mit Alkoholradicalen ein:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}P \text{ Triäthylphosphin} \qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}As \text{ Trimethylarsin}$$

Auch mit Metallen können sich die Alkoholradicale verbinden, solche Verbindungen entsprechen den Metallchloriden:



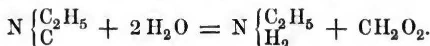
$$NaCl \text{ Natriumchlorid} \qquad NaC_2H_5 \text{ Natriumäthyl}$$

$$Zn\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. \text{ Zinkchlorid} \qquad Zn\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. \text{ Zinkäthyl}$$

$$Sn\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right. \text{ Zinnchlorid} \qquad Sn\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. \text{ Zinnäthyl}$$

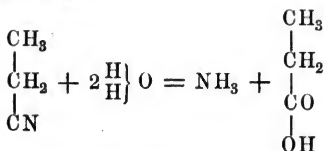
Von besonderem Interesse sind wegen der dabei auftretenden eigenthümlichen Fälle von Isomerie die zusammengesetzten Aether der Säuren der Cyangruppe.

Die Jodide der Alkoholradicale setzen sich leicht mit Silbercyanid zu Silberjodid und Cyaniden dieser Radicale um. Diese Cyanide werden durch wässerige Säuren zersetzt, unter Aufnahme von Wasser bilden sich Aminbasen und Ameisensäure. Diese Reaction zeigt, dass das Alkoholradical nicht mit dem Kohlenstoff des Cyans verbunden ist, sondern mit dem Stickstoff; die so constituirten Cyanide werden **Carbylamine** genannt; die Zersetzung des Aethylcarbylamins durch wässerige Säuren stellt sich folgendermaassen dar:



$$N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C\end{matrix}\right. + 2H_2O = N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right. + CH_2O_2.$$

Die Carbylamine verwandeln sich beim Erhitzen in isomere Körper, welche **Nitrile** genannt werden; diese Nitrile entstehen deshalb auch stets, wenn man in einem Metallcyanid das Metall durch Cyan ersetzt durch eine bei erhöhter Temperatur stattfindende Reaction. Durch Wasseraufnahme wird aus den Nitrilen nicht Kohlenstoff abgespalten, sondern Stickstoff, der als Ammoniak austritt, und es entsteht eine fette Säure; aus dem Propionitril oder isomeren Aethylcyanid wird Propionsäure erhalten; in diesen Verbindungen ist folglich der Kohlenstoff des Cyans mit Kohlenstoff des Alkoholradicals verbunden; das Propionitril gehört nicht länger der Aethylreihe an; es ist Propan, in welchem drei Atome Wasserstoff durch Stickstoff ersetzt sind; seine Umwandlung in Propionsäure geht vor sich wie folgt:



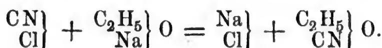
$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CN \end{matrix} + 2\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = NH_3 + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ OH \end{matrix}$$

Wasserstoff im Entstehungszustande verbindet sich mit den Nitrilen und es bildet sich ein Monamin, aus Propionitril erhält man Propylamin:



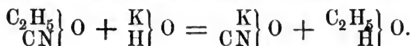
$$C_3H_5N + 2H_2 = C_3H_7NH_2.$$

Leitet man den Dampf von Cyanchlorid in Natriumäthylat, so erhält man den Aethyläther der Cyansäure oder **Aethylcyanat**:



$$\left.\begin{matrix} CN \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Na \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CN \end{matrix}\right\} O.$$

Gleich allen zusammengesetzten Aethern zerfallen diese Cyanate mit Aetzkali erhitzt in Kaliumcyanat und Alkohol:



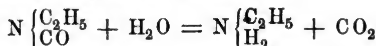
$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CN \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} K \\ CN \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Isomer mit dieser Verbindung ist das **Aethylcarbonylamin**, welches entsteht, wenn man Kaliumäthylsulfat mit Kaliumcyanid erhitzt; es entsteht jedenfalls hier zuerst Aethylcyanat, das sich bei der hohen Temperatur in das isomere Carbonylamin umsetzt:



$$\left.\begin{matrix} CN \\ K \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} K \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} SO_4 = \left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} SO_4 + \left.\begin{matrix} CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N.$$

Mit Aetzkali erhitzt, zerfallen die Carbonylamine in Kohlendioxid und ein Monamin; hieraus ergiebt sich, dass der Stickstoff des Cyans das Verbindungsglied mit dem Alkoholradical ist, während bei den Cyanaten die zwei Gruppen durch den Sauerstoff zusammengehalten werden:



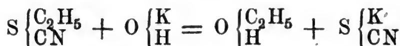
$$N\begin{cases}C_2H_5\\CO\end{cases} + H_2O = N\begin{cases}C_2H_5\\H_2\end{cases} + CO_2$$

Genau dieselbe Art von Isomerie findet bei den Sulfocyansäureäthern statt; man kennt:



$S\begin{cases}C_2H_5\\CN\end{cases}$ Aethylsulfocyanat und $N\begin{cases}C_2H_5\\CS\end{cases}$ Aethylsulfocarbonylamin

Die erste Verbindung wird durch Aetzkali in Alkohol verwandelt:



$$S\begin{cases}C_2H_5\\CN\end{cases} + O\begin{cases}K\\H\end{cases} = O\begin{cases}C_2H_5\\H\end{cases} + S\begin{cases}K\\CN\end{cases}$$

Der zweite Körper zersetzt sich mit Wasser beim Erhitzen in Aethylamin, Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff:

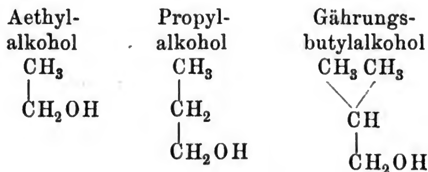


$$N\begin{cases}C_2H_5\\CS\end{cases} + 2O\begin{cases}H\\H\end{cases} = N\begin{cases}C_2H_5\\H_2\end{cases} + CO_2 + H_2S$$

Die Alkohole und ihre Derivate zerfallen in drei scharf getrennte Gruppen:

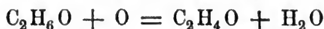
1. Primäre Alkohole und fette Säuren.

Jedes Paraffin enthält zwei oder mehrere Atome Kohlenstoff, welche nur mit einer Verbindungseinheit mit einem anderen Kohlenstoffatome in Verbindung stehen. Findet nun Substitution in einer dieser Methylgruppen CH_3 statt, so erhält man Verbindungen, welche **primäre** genannt werden; so sind die folgenden Alkohole solche primäre:



Charakteristisch für dieselben ist, dass unter dem Einfluss gemässigter Oxydation jeder primäre Alkohol zunächst zwei

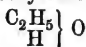
Atome Wasserstoff verliert und in eine Verbindung übergeht, welche man Aldehyd (von *Alcohol dehydrogenatum*) nennt; aus Aethylalkohol erhält man Acetaldehyd:



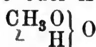
$$C_2H_6O + O = C_2H_4O + H_2O$$

Die Aldehyde vereinigen sich mit Wasserstoff im Entstehungszustande und gehen wieder in Alkohol über. Noch leichter als Wasserstoff nehmen sie Sauerstoff auf, wodurch einbasische Säuren entstehen, die sich von den Alkoholen dadurch unterscheiden, dass sie an der Stelle von zwei Atomen Wasserstoff ein Atom Sauerstoff enthalten; sie werden deshalb als Verbindungen von einwerthigen sauerstoffhaltigen Radicalen aufgefasst:

Aethylalkohol — Essigsäure oder Acetylsäure

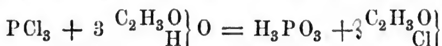


$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$$



$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

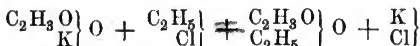
Diese Säuren werden fette Säuren genannt, da die meisten derselben fertig gebildet in Thier- und Pflanzenfetten vorkommen. In denselben kann das Hydroxyl durch einwerthige Elemente, wie Chlor, ersetzt werden; bringt man Phosphorchlorid und Essigsäure zusammen, so entsteht Acetylchlorid:



$$PCl_3 + 3\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O = H_3PO_3 + 3\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}$$

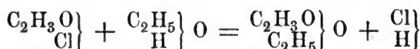
Mit Wasser zusammengebracht, setzen sich diese Chloride in die ursprüngliche Säure und Chlorwasserstoff um.

Der Wasserstoff des Hydroxyls kann sowohl durch Metalle ersetzt werden als auch durch Alkoholradicale, wodurch Aether der fetten Säuren oder Ester entstehen. Erhitzt man Kaliumacetat mit Aethylchlorid, so erhält man Aethylacetat:



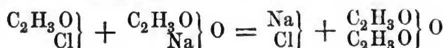
$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Derselbe Aether bildet sich, wenn Acetylchlorid auf Aethylalkohol einwirkt:



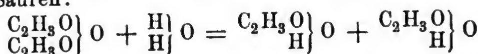
$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$$

Statt Alkoholradicale kann man auch Säureradicale einführen; solche Verbindungen nennt man Anhydride. Essigsäureanhydrid oder Acetylacetat entsteht, wenn Acetylchlorid auf Natriumacetat einwirkt:



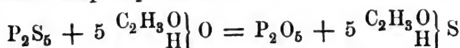
$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$$

Mit Wasser zusammengebracht zerfallen die Anhydride zu fetten Säuren:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Der Sauerstoff des Hydroxyls kann durch Schwefel vertreten werden; Essigsäure giebt mit Phosphorpentasulfid Thiacetsäure und Phosphorpentoxid:



$$P_2S_5 + 5\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O = P_2O_5 + 5\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S$$

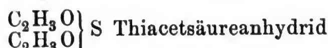
Diese schwefelhaltigen Säuren bilden ebenfalls Salze, Ester, Anhydride u. s. w.; z. B.:



$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}S$ Kaliumthiacetat

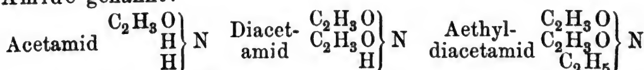


$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$ Aethylthiacetat



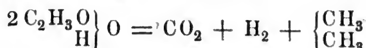
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}S$ Thiacetsäureanhydrid

Die Säureradicale können auch Wasserstoff im Ammoniak substituiren; solche zusammengesetzte Ammoniake werden Amide genannt:



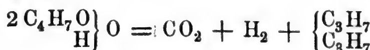
Acetamid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Diacetamid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N$ Aethyldiacetamid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$

Bei mehreren Reactionen zerfallen die fetten Säuren auf die Art, dass ein Atom Kohlenstoff sich losspaltet. Leitet man durch eine concentrirte Lösung von Kaliumacetat einen galvanischen Strom, so zerfällt die Säure, wie schon oben näher erörtert wurde, in Wasserstoff, Kohlendioxid und Methyl, welches letztere sich im Augenblicke des Freiwerdens mit einem zweiten Methyl zu Aethan verbindet:



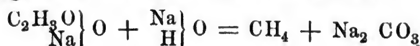
$$2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O = CO_2 + H_2 + \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$$

Aus Buttersäure erhält man durch dieselbe Reaction Dipropyl oder Hexan C_6H_{14}:



$$2\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}O = CO_2 + H_2 + \left\{\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\right.$$

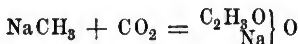
Wird Natriumacetat mit Aetznatron erhitzt, so entwickelt sich Sumpfgas und es entsteht Natriumcarbonat:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O = CH_4 + Na_2CO_3$$

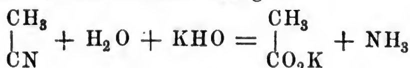
Umgekehrt kann jede fette Säure aus einer Verbindung eines Alkoholradicals erhalten werden, das ein Atom Kohlenstoff weniger enthält.

Natriummethyl verbindet sich mit Kohlendioxid zu Natriumacetat:



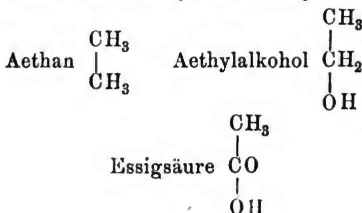
$$NaCH_3 + CO_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Na \end{matrix}\right\} O$$

Durch Vereinigung von Cyan und Methyl erhält man, wie wir oben gesehen haben, Acetonitril, C_2H_3N, das mit Kalilauge erhitzt Ammoniak und Kaliumacetat giebt:



$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CN \end{matrix} + H_2O + KHO = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO_2K \end{matrix} + NH_3$$

Um diese Zersetzungen und Bildungsweisen der Essigsäure durch eine rationelle Formel wiederzugeben, muss man darin andeuten, dass diese Säure die Gruppe Methyl enthält; die Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O$ drückt nur aus, dass die Gruppe C_2H_3O in vielen Reactionen die Rolle eines einwerthigen Radicales spielt, um aber weiteren Reactionen dieser Säure Rechnung zu tragen, muss obige Formel zerlegt werden in $\left.\begin{matrix} CH_3.CO \\ H \end{matrix}\right\} O$ und die allgemeine Formel der fetten Säuren wird dann $\left.\begin{matrix} C_nH_{2n+1}CO \\ H \end{matrix}\right\} O$. Dieselben sind also aufzufassen als Verbindungen der Alkoholradicale mit der einwerthigen Atomgruppe $\left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O$, in welcher zwei Verbindungseinheiten des Kohlenstoffatoms mit Sauerstoff, eine mit Hydroxyl und die vierte mit dem Alkoholradical verbunden ist. Man hat dieser Gruppe den Namen **Carboxyl** gegeben; dieselbe ist in den meisten kohlenstoffhaltigen Säuren enthalten und bedingt deren Basicität, d. h. so oft dieselbe in einem Molecül vorhanden, so vielbasisch ist die Säure. Das Carboxyl leitet sich vom Methyl durch Oxydation ab:



Aethan $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ Aethylalkohol $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ OH \end{matrix}$

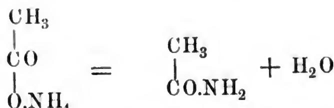
Essigsäure $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ OH \end{matrix}$

Wie wir oben gesehen haben, steht es ebenfalls in naher Beziehung zu Cyan, welches sich unter Einfluss von Wasser in Carboxyl verwandelt:



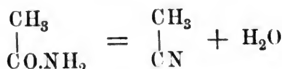
$$CN + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O + NH_3$$

Das Carboxyl kann leicht wieder in Cyan übergeführt werden; Ammoniumacetat zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Acetamid:



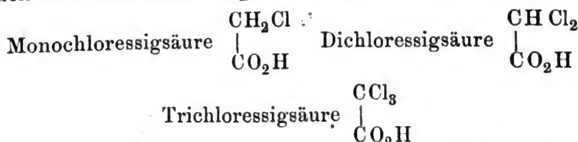
$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CO\\|\\O.NH_4\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\|\\CO.NH_2\end{matrix} + H_2O$$

Wird Acetamid mit Phosphorpentoxid erhitzt, so tritt ein zweites Molecül Wasser aus und es entsteht Acetonitril (Methylcyanid):



$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CO.NH_2\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\|\\CN\end{matrix} + H_2O$$

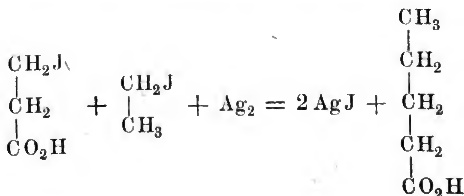
Der Wasserstoff der in den Säuren enthaltenen Alkoholradicale kann durch einwerthige Elemente oder Radicale substituirt werden. Durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure bilden sich drei chlorhaltige Säuren:



Monochloressigsäure $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CO_2H\end{matrix}$ Dichloressigsäure $\begin{matrix}CHCl_2\\|\\CO_2H\end{matrix}$

Trichloressigsäure $\begin{matrix}CCl_3\\|\\CO_2H\end{matrix}$

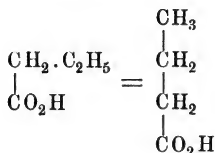
Wird in solchen Substitutionsproducten das Chlor, Brom oder Jod durch Alkoholradicale ersetzt, so erhält man die höheren Glieder der Reihe der fetten Säuren. Jodpropionsäure mit Aethyljodid und pulverförmigem Silber erhitzt, giebt Valeriansäure:



$$\begin{matrix}CH_2J\\|\\CH_2\\|\\CO_2H\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2J\\|\\CH_3\end{matrix} + Ag_2 = 2\,AgJ + \begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2\\|\\CH_2\\|\\CH_2\\|\\CO_2H\end{matrix}$$

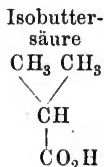
Auch durch Natrium kann der Wasserstoff der Alkoholradicale ersetzt werden; dies geschieht, wenn man dieses Metall auf den Aether einer fetten Säure einwirken lässt. Aus Aethylacetat erhält man die Verbindung $\begin{array}{l} CH_2Na \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array}$

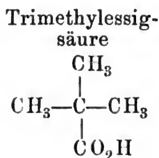
Wirkt man darauf mit dem Jodid eines Alkoholradicals ein, so entsteht Natriumjodid und das Radical ersetzt das Metall. Aethyljodid giebt mit Natriumessigäther den Aethyläther der Aethylessigsäure oder Buttersäure:



Wie man sieht, lassen sich durch solche Reactionen die höheren Glieder der Reihe der fetten Säuren künstlich aufbauen.

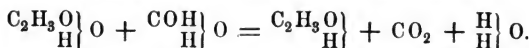
Bei weiterer Einwirkung von Natrium auf Essigäther entstehen die Verbindungen $\begin{array}{l} CHNa_2 \\ | \\ CO \\ | \\ OC_2H_5 \end{array}$ und $\begin{array}{l} CNa_3 \\ | \\ CO \\ | \\ OC_2H_5 \end{array}$, in denen man ebenfalls das Natrium für Alkoholradicale austauschen kann. Wirkt man z. B. mit Methyljodid darauf ein, so bilden sich die Aethyläther der Dimethylessigsäure oder Isobuttersäure und der Trimethylessigsäure oder tertiären Valeriansäure:





Wie die fetten Säuren durch Oxydation der Alkohole sich bilden, so lassen sie sich umgekehrt wieder durch Reduction in letztere überführen.

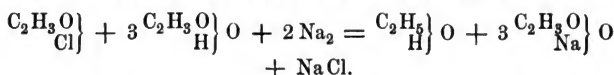
1. Wird das Calciumsalz einer fetten Säure mit Calciumformiat erhitzt, so bildet sich ihr Aldehyd:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}COH\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\} + CO_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

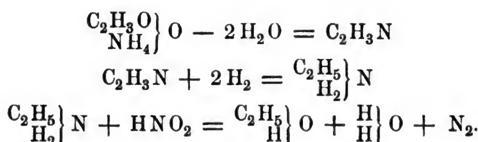
Die Aldehyde verbinden sich mit freiwerdendem Wasserstoff und verwandeln sich in Alkohole.

2. Man stellt aus der Säure das entsprechende Chlorid dar und bringt dasselbe mit der Säure gemischt mit Natriumamalgam zusammen. Hierbei wird zuerst das Chlor durch Wasserstoff ersetzt und der so erhaltene Aldehyd geht durch weitere Aufnahme von Wasserstoff ebenfalls in Alkohol über:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} + 3\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + 2\,Na_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + 3\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O + NaCl.$$

3. Man stellt aus der Säure das Ammoniumsalz dar, welches durch Einwirkung von Phosphorpentoxid Wasser verliert und sich in das Nitril verwandelt. Die Nitrile können sich direct mit Wasserstoff vereinigen, wodurch Monamine entstehen, welche durch salpetrige Säure in Alkohole übergeführt werden:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\NH_4\end{matrix}\right\}O - 2\,H_2O = C_2H_3N$$

$$C_2H_3N + 2\,H_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + HNO_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + N_2.$$

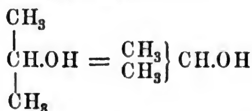
In der folgenden Tabelle sind die bis jetzt bekannten primären Alkohole und die genauer untersuchten fetten Säuren nebst ihren empirischen Formeln, Siedepunkten und Schmelzpunkten zusammengestellt:

Primäre Alkohole der Reihe $C_nH_{2n+2}O$.				Einbasische Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$.			
Namen	Formel	Siedepunkt	Schmelzpunkt	Namen	Formel	Siedepunkt	Schmelzpunkt
Methylalkohol	CH_4O	66°	—	Ameisensäure	CH_2O_2	100°	1°
Aethylalkohol	C_2H_6O	78·4°	—	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	118°	17°
Propylalkohol	C_3H_8O	97°	—	Propionsäure	$C_3H_6O_2$	140°	—
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	108°	—	Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	153°	—
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	115°	—	Buttersäure	$C_4H_8O_2$	162°	—
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	132°	—	Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	175°	—
Pentylalkohol	$C_5H_{12}O$	137°	—	Pentylsäure	$C_5H_{10}O_2$	185°	—
Hexylalkohol	$C_6H_{14}O$	150°	—	Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	199°	5°
Heptylalkohol	$C_7H_{16}O$	170°	—	Oenanthylsäure	$C_6H_{14}O_2$	219°	—
Octylalkohol	$C_8H_{18}O$	190°	—	Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	236°	14°
Nonylalkohol	$C_9H_{20}O$	—	—	Pelargonsäure	$C_9H_{18}O_2$	260°	18°
Dekatylalkohol	$C_{10}H_{22}O$	212°	—	Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	270°	30°
—	—	—	—	Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	—	43·6°
—	—	—	—	Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	—	53·8°
Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$	—	50°	Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	—	62°
—	—	—	—	Margarinsäure	$C_{17}H_{34}O_2$	—	—
—	—	—	—	Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	—	69·2°
—	—	—	—	Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	—	75°
—	—	—	—	Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$	—	76°
—	—	—	—	Hyänasäure	$C_{25}H_{50}O_2$	—	77°
Cerylalkohol	$C_{27}H_{56}O$	—	79°	Cerotinsäure	$C_{27}H_{54}O_2$	—	78°
Myricylalkohol	$C_{30}H_{62}O$	—	85°	Melissinsäure	$C_{30}H_{60}O_2$	—	80°

Was oben sich über die chemischen Eigenschaften der Alkohole im Allgemeinen angegeben findet, bezieht sich hauptsächlich auf die primären Alkohole, welche am besten untersucht sind. Die neun ersten Glieder sind aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen erhalten worden; die vom Aethylalkohol bis zum Heptylalkohol bilden sich ausserdem bei der geistigen Gährung und zwar vorzugsweise der erstere; die drei letzten Glieder sind feste Körper, welche in Form von zusammengesetzten Aethern in gewissen Fetten und Wachsarten enthalten sind; auch von den flüssigen Alkoholen kommen einige als zusammengesetzte Aether im Pflanzenreich vor.

2. Secundäre Alkohole und Acetone.

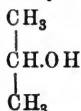
In den secundären Alkoholen ist die Gruppe OH mit einem Kohlenstoffatom verbunden, welches mit zwei anderen vereinigt ist; das Anfangsglied der Reihe muss folglich 3 Atome Kohlenstoff enthalten, es ist dies der secundäre Propylalkohol oder das Dimethylcarbinol:



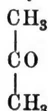
Diese Verbindung kann betrachtet werden als Methylalkohol, in welchem 2 Atome Wasserstoff im Radical durch Methyl ersetzt sind, und wird deshalb Dimethylcarbinol genannt.

Der Name Carbinol für Methylalkohol ist deshalb angeführt, um schleppende Bezeichnungen, wie dimethylirter Methylalkohol, zu vermeiden. Wie bei den primären Alkoholen, so lässt sich auch bei den secundären die Gruppe OH leicht durch die Elemente der Chlorgruppe ersetzen; sie bilden ebenfalls zusammengesetzte Aether, Aminbasen, Cyanide u. s. w. Beide Gruppen unterscheiden sich aber scharf von einander durch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel. Die secundären Alkohole verlieren, gerade wie die primären, beim Oxydiren zuerst 2 Atome Wasserstoff; hierbei entsteht jedoch kein Aldehyd, sondern eine Verbindung, die man Aceton oder Keton nennt:

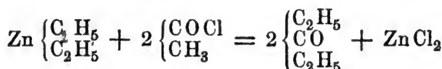
Dimethylcarbinol Dimethylketon



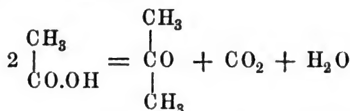




Wie die Aldehyde, so verbinden sich auch die Ketone mit Wasserstoff im Entstehungszustande und gehen wieder in secundäre Alkohole über; bei weiterer Oxidation aber zerfallen sie in Säuren von niederem Kohlenstoffgehalt; Dimethylketon giebt Ameisensäure und Essigsäure. Jedes Keton enthält zwei Alkoholradicale, die durch Carbonyl verbunden sind. Ketone können durch verschiedene Reactionen erhalten werden; Zinkmethyl, $Zn(CH_3)_2$, giebt mit Acetylchlorid Dimethylketon; Zinkäthyl und Acetylchlorid geben Aethylmethylketon:



Ferner bilden sich Ketone, wenn man Salze der fetten Säuren der trocknen Destillation unterwirft oder die Dämpfe der Säuren durch rothglühende Röhren leitet; aus Essigsäure erhält man Dimethylketon:

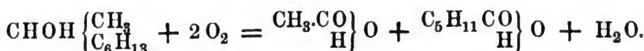


Die bis jetzt bekannten secundären Alkohole sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

		Siedepunkt
Dimethylcarbinol	$CH.OH \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$	84°
Methyläthylcarbinol	$CH.OH \begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases}$	97°
Methylpropylcarbinol	$CH.OH \begin{cases} CH_3 \\ C_3H_7 \end{cases}$	108°
Methylbutylcarbinol	$CH.OH \begin{cases} CH_3 \\ C_4H_9 \end{cases}$	136°

		Siedepunkt
Methylhexylcarbinol	$CH.OH\begin{cases}CH_3\\C_6H_{13}\end{cases}$	184°
Methylnonylcarbinol	$CH.OH\begin{cases}CH_3\\C_9H_{19}\end{cases}$	229°

Die secundären Alkohole bilden sich ausser durch Wasserstoffaddition zu den Ketonen durch Reduction mehrwerthiger Alkohole. Die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe verbinden sich mit den Wasserstoffsäuren der Chlorgruppe, wobei secundäre Chloride u. s. w. entstehen. Alle bis jetzt bekannten secundären Alkohole enthalten Methyl, welches bei der Oxidation mit dem sauerstoffhaltigen Kohlenstoffatom verbunden bleibt und als Essigsäure austritt, während das andere Alkoholradical eine gleich viel Kohlenstoffatome enthaltende fette Säure bildet; Methylhexylcarbinol giebt bei der Oxidation Essigsäure und Capronsäure:

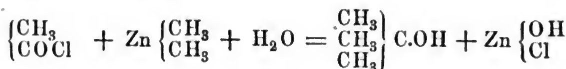


$$CHOH\begin{cases}CH_3\\C_6H_{13}\end{cases} + 2\,O_2 = \left.\begin{matrix}CH_3.CO\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_5H_{11}CO\\H\end{matrix}\right\}O + H_2O.$$

3. Tertiäre Alkohole.

In diesen Verbindungen ist das Hydroxyl mit einem Kohlenstoffatom vereinigt, das mit drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist. Die Derivate dieser Alkohole sind noch wenig untersucht; sie bilden ebenfalls Chloride, Jodide u. s. w.

Bei der Oxidation zerfallen sie unmittelbar in Säuren von niederem Kohlenstoffgehalt, namentlich Essigsäure und Propionsäure. Man kennt bis jetzt nur eine allgemeine Bildungsweise für diese Alkohole; sie entstehen, wenn man auf die Chloride der fetten Säuren die Zinkverbindungen der Alkoholradicale im Ueberschusse einwirken lässt und die erhaltene dickflüssige Masse nach einiger Zeit mit Wasser behandelt. Das Anfangsglied der Reihe ist der tertiäre Butylalkohol oder das Trimethylcarbinol, welches aus Zinkmethyl und Acetylchlorid erhalten wird:



$$\begin{cases}CH_3\\COCl\end{cases} + Zn\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} + H_2O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C.OH + Zn\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$$

Folgende tertiäre Alkohole sind bis jetzt bekannt:

		Siedepunkt
Trimethylcarbinol	$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C.OH$	82⁰
Dimethyläthylcarbinol	$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}C.OH$	100⁰
Dimethylpropylcarbinol	$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\right\}C.OH$	120⁰
Methyldiäthylcarbinol	$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}C.OH$	115⁰
Triäthylcarbinol	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}C.OH$	—
Diäthylpropylcarbinol	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_3H_7\end{matrix}\right\}C.OH$	—

Methylverbindungen.

Methylalkohol, CH_3OH. Diese gewöhnlich Holzgeist (μέϑυ, Wein, ὕλη, Holz) genannte Verbindung entsteht bei der trocknen Destillation des Holzes; man erhält ihn aus dem wässerigen Destillat, welches viel Essigsäure enthält (Holzessig), indem man mit gelöschtem Kalk sättigt und destillirt, wobei im Anfang wässeriger Holzgeist überdestillirt, der noch verschiedene andere flüchtige Körper, wie Methylacetat, Aceton, Dimethylacetal, brenzliche Oele u. s. w., enthält. Um diese zu entfernen, rectificirt man nochmals über gebranntem Kalk und versetzt das Destillat mit entwässertem Calciumchlorid, womit sich der Methylalkohol unter Erwärmung zu einer krystallinischen Verbindung vereinigt, von der man die aus den obigen Beimischungen bestehende ölige Schicht abgiesst und dann die feste Masse auf 100⁰ erwärmt, bei welcher Temperatur die Verbindung nicht zersetzt wird. Den trocknen Rückstand versetzt man mit Wasser und destillirt aus dem Wasserbade ab; den wässerigen Methylalkohol trocknet man über Aetzkalk und destillirt wieder aus dem Wasserbade. Der so erhaltene Alkohol ist noch nicht vollkommen rein. Um die reine Verbindung zu erhalten, versetzt man den gereinigten Holzgeist

vorsichtig mit dem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure, setzt zu diesem Gemische zwei Theile Kaliumhydroxalat (Kleesalz) hinzu und destillirt. Sobald sich im Retortenhalse Krystalle von Methyloxalat, $C_2O_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$, zeigen, wird die Vorlage gewechselt und mit der Destillation fortgefahren, so lange noch diese Verbindung übergeht; die Krystalle werden zerrieben, zwischen Fliesspapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Der Oxalsäure-Methyläther zerfällt mit Wasser erhitzt in Oxalsäure und Methylalkohol:



$$C_2O_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} + 2\,H_2O = C_2O_4H_2 + 2\,CH_3OH$$

Der Alkohol geht bei der Destillation mit Wasser gemengt über; aus dem Destillat entfernt man das meiste Wasser durch Destillation aus dem Wasserbad, trocknet schliesslich die so erhaltene Flüssigkeit über Aetzkalk und destillirt wieder aus dem Wasserbad.

Das ätherische Oel der in Nordamerika einheimischen *Gaultheria procumbens*, das im Handel unter dem Namen Wintergrünöl vorkommt, besteht hauptsächlich aus dem Methyläther der Salicylsäure; man erhält daraus reinen Methylalkohol durch Destillation mit Kalilauge.

Der Methylalkohol ist eine farblose, dem Weingeist ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 66° siedet, bei 0° das specifische Gewicht 0·8142 hat und mit bläulicher nicht leuchtender Flamme brennt. Mit Wasser mischt er sich in allen Verhältnissen; mit Aetzbaryt, sowie mit Calciumchlorid verbindet er sich zu krystallisirten Verbindungen, welche durch Wasser zersetzt werden. Man benutzt den Methylalkohol statt des Weingeistes, da er viele Harze, ätherische Oele u. s. w. löst, zur Bereitung von Polituren und Firnissen, ferner als Heizmaterial und in der Fabrikation von Anilinfarben.

Oxidirende Körper verwandeln ihn in Ameisensäure; diese Säure entsteht auch, wenn man seinen Dampf über erhitzten Natronkalk leitet:



$$CH_3.OH + NaOH = CHO_2Na + 2\,H_2.$$

Kalium und Natrium lösen sich unter starker Erwärmung und Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von leicht krystallisirendem Kalium oder Natriummethylat darin auf:



$$CH_3OH + Na = CH_3ONa + H.$$

Wasser zersetzt diese Verbindungen in Methylalkohol und Alkali.

Methylchlorid, CH_3Cl. Wird Methylalkohol (1 Theil) mit Kochsalz (2 Thln.) und Schwefelsäure (3 Thln.) erhitzt, so entsteht diese Verbindung:



$$CH_3.OH + NaCl + H_2SO_4 = CH_3Cl + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\} SO_4 + H_2O.$$

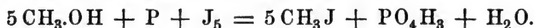
Sie ist ein farbloses Gas, das angenehm ätherisch riecht und sich bei starkem Abkühlen zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche bei — 21⁰ siedet. Angezündet verbrennt es mit schön grüner Flamme. Erhitzt man es in verschlossenen Gefässen längere Zeit mit Aetzkali auf 100⁰, so verwandelt es sich in Methylalkohol:



$$CH_3Cl + KOH = KCl + CH_3.OH.$$

Methylbromid, CH_3Br, bildet sich, wenn man Brom und Phosphor gleichzeitig auf Methylalkohol einwirken lässt; es ist eine farblose Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und bei + 13⁰ siedet.

Methyljodid, CH_3J. Zur Darstellung dieser Verbindung übergiesst man amorphen Phosphor (10 Thle.) mit gereinigtem käuflichen Holzgeist (35 Thln.) und setzt nach und nach 100 Theile gepulvertes Jod hinzu, lässt über Nacht stehen und destillirt dann das gebildete Jodid ab:

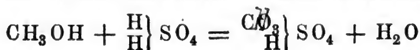


$$5CH_3.OH + P + J_5 = 5CH_3J + PO_4H_3 + H_2O.$$

Methyljodid ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 0⁰ das specif. Gewicht 2·2 hat, bei 43⁰ siedet und eigenthümlich lauchartig ätherisch riecht; sie färbt, wie die meisten Alkoholjodide dem Lichte ausgesetzt, braun, indem sich freies Jod ausscheidet. Diese Verbindung wird im Grossen dargestellt und bei der Darstellung von Anilinviolett und Grün verwendet.

Methylnitrat, CH_3NO_3, wird als farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit erhalten, welche bei 66⁰ siedet, wenn man ein Gemenge von Salpeter, Schwefelsäure und Holzgeist destillirt. Der Dampf dieser Verbindung explodirt heftig beim Erhitzen auf 150⁰.

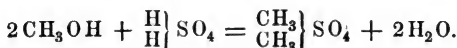
Methylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} SO_4$. Methylalkohol mischt sich mit concentrirter Schwefelsäure unter starker Erwärmung:



$$CH_3OH + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} SO_4 = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} SO_4 + H_2O$$

Um die reine Verbindung darzustellen, verdünnt man das Gemisch, das neben freiem Methylalkohol noch überschüssige Schwefelsäure enthält, mit Wasser und setzt unter Vermeidung von Erwärmung frisch gefälltes Baryumcarbonat hinzu, filtrirt vom Baryumsulfat ab und verdampft die Lösung bei möglichst niedriger Temperatur, man erhält so das krystallisirte Baryumsalz der einbasischen Methylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix}Ba\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}(SO_4)_2 + 2H_2O$. Fällt man aus der wässerigen Lösung dieses Salzes das Baryum genau mit Schwefelsäure aus und verdampft die Lösung im luftleeren Raume, so erhält man Methylschwefelsäure in weissen, farblosen Nadeln, die sich leicht in Wasser zu einer sauren Flüssigkeit lösen.

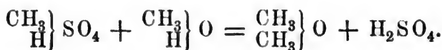
Methylsulfat, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SO_4$, bildet sich, wenn man Methylalkohol mit seinem achtfachen Gewichte an concentrirter Schwefelsäure versetzt und destillirt:



$$2CH_3OH + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4 = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SO_4 + 2H_2O.$$

Farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 188° siedet und mit Wasser erwärmt in Methylschwefelsäure und Methylalkohol zerfällt.

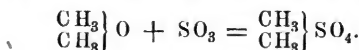
Dimethyläther, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$, erhält man, wenn Methylalkohol mit dem vierfachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird. Es entsteht hierbei zuerst Methylschwefelsäure, die sich mit Methylalkohol folgendermaassen umsetzt:



$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}SO_4 + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O + H_2SO_4.$$

Nimmt man dagegen einen grossen Ueberschuss von Säure, so findet Austausch im umgekehrten Sinne statt und es entsteht, wie schon erwähnt, Methylsulfat und Wasser.

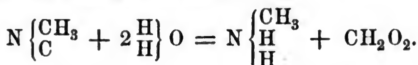
Der Methyläther ist ein ätherisch riechendes Gas, welches bei — 21° sich zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtet und sich mit Schwefeltrioxid zu Methylsulfat verbindet:



$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O + SO_3 = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SO_4.$$

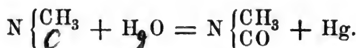
Cyanverbindungen des Methyls.

Methylcyanid oder Methylcarbylamin, $N\left\{\begin{matrix}CH_3\\C\end{matrix}\right.$. Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man mehrere Stunden lang in einer geschlossenen Röhre 2 Molecüle Silbercyanid mit 1 Molecül Methyljodid und etwas Aether. Neben Silberjodid bildet sich die krystallinische Doppelverbindung $N\left\{\begin{matrix}CH_3\\C\end{matrix}\right. + AgCN$, welche man mit Kaliumcyanid und Wasser destillirt, wobei das Methylcarbylamin als farblose Flüssigkeit übergeht, die bei 58° siedet und unerträglich durchdringend riecht; das Einathmen des Dampfes erzeugt Schwindel, Uebelkeit und Kopfweh. In Gegenwart von Wasser zerfällt es langsam, schneller wenn Säuren gegenwärtig sind, unter Bildung von Methylamin und Ameisensäure:



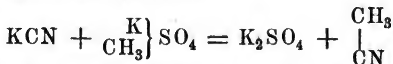
$$N\left\{\begin{matrix}CH_3\\C\end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = N\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right. + CH_2O_2.$$

Erwärmt man es vorsichtig mit trocknem Quecksilberoxid, so bildet sich neben anderen Oxydationsproducten Methylcarbonylamin:



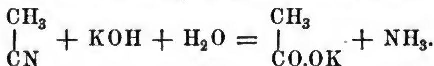
$$N\left\{\begin{matrix}CH_3\\C\end{matrix}\right. + HgO = N\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO\end{matrix}\right. + Hg.$$

Destillirt man ein Gemenge von Kaliumcyanid und Kaliummethylsulfat, so bildet sich neben dieser Verbindung vorzugsweise das isomere Acetonitril:



$$KCN + \left.\begin{matrix}K\\CH_3\end{matrix}\right\}SO_4 = K_2SO_4 + \begin{matrix}CH_3\\|\\CN\end{matrix}$$

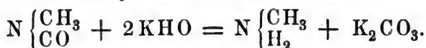
Das Acetonitril siedet bei 77° und riecht ätherisch; von Säuren wird es nicht angegriffen, mit Kalilauge erhitzt geht es unter Ammoniakentwicklung in Kaliumacetat über:



$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CN\end{matrix} + KOH + H_2O = \begin{matrix}CH_3\\|\\CO.OK\end{matrix} + NH_3.$$

Methylcarbonylamin, $N\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO\end{matrix}\right.$. Diese dem Methylcyanat isomere Verbindung wird erhalten, wenn man ein Gemenge

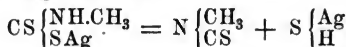
von Kaliumcyanat und Kaliummethylsulfat der Destillation unterwirft. Lange Zeit betrachtete man diesen Körper als den bis jetzt nicht dargestellten Cyansäuremethyläther; mit Kalilauge erhitzt giebt sie jedoch nicht Kaliumcyanat und Methylalkohol, sondern Methylamin und Kaliumcarbonat:



$$N\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO\end{matrix}\right. + 2KHO = N\left\{\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right. + K_2CO_3.$$

Das Methylcarbonylamin ist eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, die stechend riecht und stark zu Thränen reizt.

Methylsulfocyanat, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right\}S$, wird durch Destillation von Kaliumsulfocyanat mit Kaliummethylsulfat als farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit erhalten, welche bei 133° siedet. Isomer damit ist Methylsulfocarbonylamin, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CS\end{matrix}\right\}N$; man erhält diese Verbindung, indem man Methylamin mit Kohlendisulfid zusammenbringt, wodurch Methylsulfocarbaminsäure, $CS\left\{\begin{matrix}NH.CH_3\\SH\end{matrix}\right.$, entsteht. Das Silbersalz dieser Säure zerfällt mit Wasser erhitzt folgenderweise:



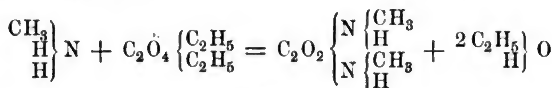
$$CS\left\{\begin{matrix}NH.CH_3\\SAg\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}CH_3\\CS\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right.$$

Das Methylsulfocarbonylamin bildet eine weisse Krystallmasse, welche bei 34° schmilzt und bei 119° siedet; es riecht stechend nach Meerrettig; diese Verbindung wird auch Methylsenföl genannt, da es wie alle Sulfocarbonylamine grosse Aehnlichkeit mit dem ätherischen Oele des schwarzen Senfes hat, welches Allylsulfocarbonylamin, $N\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\CS\end{matrix}\right.$, ist.

Amine des Methyls.

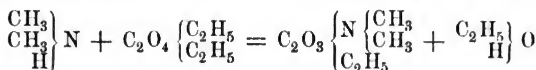
Wenn man Methyljodid mit einer weingeistigen Ammoniaklösung erwärmt, so bilden sich die jodwasserstoffsauren Salze der drei Amine des Methyls neben Tetramethylammoniumjodid. Zur Trennung der vier Basen filtrirt man von dem schwer löslichen Tetramethylammoniumjodid ab, verdampft die Lösung zur Trockne und destillirt den Rückstand mit Kalilauge und leitet die Dämpfe in eine gut gekühlte Vorlage, wo sich hauptsächlich Di- und Trimethylamin verdichten, während der grösste Theil des Methylamins gasförmig bleibt und in verdünnter Salzsäure aufgefangen wird. Das

Gemisch der flüssigen Basen wird dann mit Aethyloxalat, $C_2O_4(C_2H_5)_2$, zusammengebracht, wobei sich sogleich Methyloxamid ausscheidet:



$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N + C_2O_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. = C_2O_2\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right.\\N\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$$

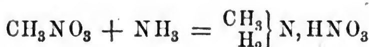
Das Dimethylamin bildet Dimethyloxaminsäure-Aethyläther:



$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N + C_2O_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. = C_2O_3\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.\\C_2H_5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$$

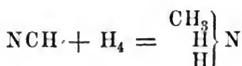
während das Trimethylamin unverändert bleibt, und aus dem Wasserbade abdestillirt werden kann. Aus dem Rückstande zieht man mit Wasser die Dimethyloxaminverbindung aus, wobei das schwer lösliche Methyloxamid zurückbleibt.

Methylamin, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, erhält man aus seinem Hydrochlorat oder Methyloxamid, wenn man dieselben mit Aetznatron destillirt; diese Verbindung entsteht auch, wenn man Methylnitrat mit weingeistigem Ammoniak längere Zeit auf 100⁰ erhitzt:



$$CH_3NO_3 + NH_3 = \left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N, HNO_3$$

Ferner wenn man Blausäure mit Zinn und Salzsäure zusammenbringt:



$$NCH + H_4 = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

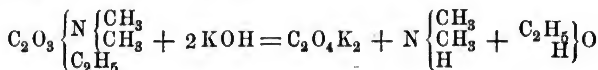
und wie wir oben sahen, wenn Methylcarbonylamin mit Aetzkali erhitzt wird.

Das Methylamin ist ein farbloses Gas, das sich in einer Kältemischung zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtet; es riecht stark ammoniakalisch und zugleich fischartig und ist sehr löslich in Wasser, welches bei gewöhnlicher Temperatur gegen 1000 Raumtheile aufnimmt, es ist also noch löslicher als Ammoniak, mit dem es in jeder Beziehung die grösste Aehnlichkeit zeigt; es ist entzündlich und verbrennt mit gelblicher Flamme. Die wässerige Lösung fällt Metallsalze gerade wie Ammoniak; der Niederschlag in Kupfersalzen löst

sich im Ueberschuss zu einer schön blauen Flüssigkeit; auch Silberchlorid wird davon gelöst; dagegen sind Nickel, Kobalt und Kadmiumhydroxid darin unlöslich. Mit Säuren verbindet es sich zu neutralen, leicht löslichen Salzen; die Platinverbindung $(CH_3NH_3Cl)_2 + PtCl_4$ krystallisirt in goldgelben Blättchen und ist in kochendem Wasser leicht löslich.

Das Methylamin findet sich in der Häringslake und in den Producten der trocknen Destillation thierischer Substanzen, namentlich im Knochenöl.

Dimethylamin, $\left.\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\\ H\end{matrix}\right\}N$. Die oben erwähnte Aethylverbindung dieser Base zerfällt mit Aetzkali in Dimethylamin, Weingeist und Kaliumoxalat:



$$C_2O_3\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right.\\ C_2H_5\end{matrix}\right. + 2\,KOH = C_2O_4K_2 + N\left\{\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\\ H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}O$$

Das Dimethylamin ist ein farbloses, brennbares, ammoniakalisch riechendes Gas, das bei $+ 8^0$ sich zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Trimethylamin, $\left.\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\}N$, ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und verdichtet sich durch Abkühlen zu einer bei $9{\cdot}3^0$ siedenden Flüssigkeit; es riecht durchdringend ammoniakalisch und fischartig und ist mit Wasser mischbar. Das Trimethylamin findet sich in der Natur fertig gebildet in vielen Pflanzen, wie im stinkenden Gänsefuss (*Chenopodium vulvaria*), in den Blüthen des Weissdorns, des Birnbaums u. s. w., sowie in verschiedenen thierischen Säften und tritt häufig als Zersetzungsproduct verschiedener stickstoffhaltiger Thier- und Pflanzenstoffe auf. Die Häringslake ist so reich daran, dass man es leicht durch Destillation mit Aetzkali daraus gewinnen kann.

Mit Methyljodid verbindet es sich leicht unter Erhitzung zu Tetramethylammoniumjodid, $N(CH_3)_4J$, das weisse Krystalle bildet und durch kochende Kalilauge nicht zersetzt wird. Wird die wässerige Lösung mit frisch gefälltem Silberoxid behandelt, so erhält man eine stark alkalische Lösung des Hydroxids, $\left.\begin{matrix}N(CH_3)_4\\ H\end{matrix}\right\}O$, welche im luftleeren Raume über Schwefelsäure zu einer krystallinischen Masse eintrocknet, welche

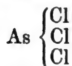
mit Begierde Wasser und Kohlendioxid aus der Luft anzieht und so ätzend wie Aetzkali ist.

Die Phosphorbasen des Methyls sind denen des Aethyls, die später beschrieben werden, sehr ähnlich und unterscheiden sich nur von diesen durch den niedrigen Siedepunkt.

Arsenbasen des Methyls.

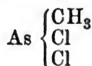
Die Verbindungen des Arsens mit Methyl und anderen Alkoholradicalen leiten sich von Arsentrichlorid ab, indem das Chlor dieser Verbindung zum Theil oder ganz durch Methyl vertreten wird:

Arsentrichlorid



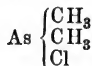
$$As\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases}$$

Arsenmonomethyldichlorid



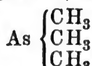
$$As\begin{cases}CH_3\\Cl\\Cl\end{cases}$$

Arsendimethylchlorid



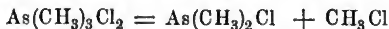
$$As\begin{cases}CH_3\\CH_3\\Cl\end{cases}$$

Trimethylarsin, Arsentrimethyl

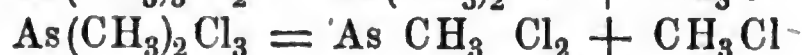


$$As\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$$

Das Chlor dieser Verbindungen kann durch andere Elemente vertreten werden; das Arsenmonomethyl verhält sich deshalb als einwerthiges und das Arsendimethyl als zweiwerthiges Radical. Gerade wie Phosphortrichlorid sich mit einem Molecüle Chlor verbindet, so vereinigen sich auch diese Arsenverbindungen damit; die so erhaltenen Additionsproducte zerfallen beim Erhitzen unter Austritt von Methylchlorid:



$$As(CH_3)_3Cl_2 = As(CH_3)_2Cl + CH_3Cl$$



$$As(CH_3)_2Cl_3 = As\ CH_3\ Cl_2 + CH_3Cl$$

Die Verbindung des Arsenmonomethyls ist nur in Kältemischungen beständig und zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur schnell:



$$AsCH_3Cl_4 = AsCl_3 + CH_3Cl$$

Trimethylarsin, $As\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$, ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 120° siedet und unerträglich knoblauchartig riecht. Man erhält sie bei der Destillation von Arsennatrium, $AsNa_3$, mit Methyljodid. Es verbindet sich leicht mit den Jodiden

der Alkoholradicale; mit Methyljodid giebt es Tetramethylarsoniumjodid, $As(CH_3)_4J$, das in glänzenden Tafeln krystallisirt; in wässeriger Lösung mit frisch gefälltem Silberoxid zusammengebracht tauscht es sein Jod gegen Hydroxyl aus und es entsteht Tetramethylarsoniumhydroxid, $\left.\begin{matrix}As(CH_3)_4\\ H\end{matrix}\right\} O$, das, wenn man die Lösung über Schwefelsäure verdunsten lässt, in farblosen Krystallen, die an der Luft zerfliessen, zurückbleibt. Es ist stark ätzend und basisch, und bildet mit Säuren schön krystallisirte Salze.

Arsendimethylverbindungen. Der Ausgangspunkt für dieselben ist die schon lange unter dem Namen Alkarsin oder Kakodyloxid höchst widerlich riechende, äusserst giftige Flüssigkeit, welche man bei der Destillation eines Gemenges von trocknem Kaliumacetat mit Arsentrioxid erhält. Das Alkarsin besteht hauptsächlich aus Arsendimethyloxid, gemischt mit etwas Arsendimethyl, welchem letzteren die Flüssigkeit die Eigenschaft verdankt, sich an der Luft von selbst zu entzünden.

Das Arsendimethyloxid, $\left.\begin{matrix}As(CH_3)_2\\ As(CH_3)_2\end{matrix}\right\} O$, ist nicht selbst entzündlich und eine kräftige Base, die mit Säuren Salze bildet. Rauchende Salzsäure giebt damit Arsendimethylchlorid, $As(CH_3)_2Cl$, eine wasserhelle, betäubend riechende Flüssigkeit, die gegen 100° siedet. Erhitzt man dieses Chlorid mit granulirtem Zink, so entsteht das freie Radical Arsendimethyl oder Kakodyl (*κακός ὀδεῖν*), eine farblose, bei 170° siedende Flüssigkeit, welche furchtbar widerlich riecht, sich an der Luft entzündet und mit fahler Flamme, die weisse Wolken von Arsentrioxid ausstösst, verbrennt. Bei langsamem Luftzutritt oxydirt es sich zu Kakodyloxid und Kakodylsäure.

Kakodylsäure, $\left.\begin{matrix}As(CH_3)_2O\\ H\end{matrix}\right\} O$, erhält man am besten, wenn man zu mit einer Schicht von Wasser bedecktem Arsendimethyloxid Quecksilberoxid setzt, wobei sich metallisches Quecksilber ausscheidet. Beim Verdampfen der Lösung scheidet sich die Säure in grossen, farblosen Krystallen aus; sie ist geruchlos, schmeckt schwach sauer und ist nicht giftig. Mit Basen bildet sie Salze.

Arsenmonomethylverbindungen. Das Arsendimethyltrichlorid zerfällt beim Erhitzen in Methylchlorid und Arsen-

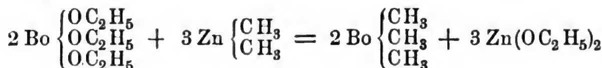
monomethylbichlorid; diese Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoff auf Kakodylsäure:



$$\left.\begin{matrix} As(CH_3)_2O \\ H \end{matrix}\right\} O + 3\,HCl = AsCH_3Cl_2 + CH_3Cl + 2\,H_2O$$

Das Arsenmonomethylchlorid, $AsCH_3Cl_2$, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 135⁰ siedet und deren Dämpfe die Schleimhäute stark angreifen. Bringt man es mit Kaliumcarbonat und Wasser zusammen, so entsteht das Oxid $AsCH_3O$, welches farblose, nach *Asa foetida* riechende Krystalle bildet. Setzt man zu dieser Verbindung oder dem Chlorid Silberoxid und Wasser, so bildet sich das Silbersalz der Arsenmonomethylsäure, $\left.\begin{matrix} AsCH_3 \\ Ag_2 \end{matrix}\right\} O_2$. Die freie Säure, die man durch Zersetzung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhält, krystallisirt in farblosen Blättern und schmeckt rein sauer.

Bormethyl, $Bo\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$. Diese Verbindung entsteht bei einer sehr eigenthümlichen Reaction; man erhält sie, wenn man Aethylborat, $BO_3(C_2H_5)_3$, mit Zinkmethyl zusammenbringt:

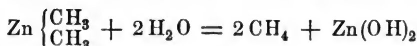


$$2\,Bo\left\{\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right. + 3\,Zn\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right. = 2\,Bo\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right. + 3\,Zn(OC_2H_5)_2$$

Es findet also Austausch zwischen den einwerthigen Gruppen CH_3 und OC_2H_5 statt. Das Bormethyl ist ein farbloses Gas, das einen scharfen, zu Thränen reizenden Geruch besitzt und sich an der Luft von selbst entzündet, wobei es mit schön grüner und russender Flamme verbrennt. Durch starken Druck und Abkühlung kann es zu einer Flüssigkeit verdichtet werden. Mit Ammoniak verbindet es sich zu einer weissen krystallinischen Verbindung $B(CH_3)_3NH_3$.

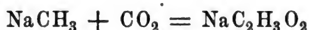
Zinkmethyl, $Zn\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$, entsteht beim Erhitzen von Methyljodid mit Zink. Vortheilhafter stellt man diese Verbindung dar aus Quecksilbermethyl, das man mit granulirtem Zink in einer zugeschmolzenen Glasröhre 24 Stunden auf 120⁰ erhitzt. Farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche sehr widerlich riecht und sich an der Luft von selbst entzündet und mit grünblauer Flamme unter Ausstossen weisser

Wolken von Zinkoxid verbrennt. Von Wasser wird es augenblicklich zersetzt unter Bildung von Methan und Zinkhydroxid:



$$Zn\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} + 2\,H_2O = 2\,CH_4 + Zn(OH)_2$$

Lässt man Natrium bei gewöhnlicher Temperatur auf Zinkmethyl einwirken, so wird Zink gefällt und es bildet sich eine krystallinische Verbindung, $NaCH_3 + Zn(CH_3)_2$. Es ist bis jetzt nicht gelungen, daraus das reine Natriummethyl abzuscheiden. Leitet man Kohlendioxid zu dieser Verbindung, so wird dasselbe unter Erwärmung absorbirt, und es entsteht Natriumacetat:



$$NaCH_3 + CO_2 = NaC_2H_3O_2$$

Quecksilbermethyl, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Hg$. Wenn man Methyljodid mit flüssigem Natriumamalgam zusammenbringt, tritt keine Veränderung ein, setzt man aber etwas Essigäther hinzu, so entsteht unter Erwärmen Quecksilbermethyl und Natriumjodid. Die Rolle, die der Essigäther bei dieser Reaction spielt, ist noch nicht aufgeklärt. Das Quecksilbermethyl ist eine farblose, schwere Flüssigkeit, welche unangenehm riecht und äusserst giftig ist; es siedet bei 95°.

Methan, CH_4. Methylwasserstoff, Sumpfgas.

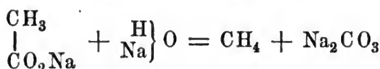
Kommt in der Natur vor in Steinkohlengruben (Grubengas), wo es mit Luft gemischt die schlagenden Wetter bildet; es bildet sich stets, wenn Pflanzenstoffe sich unter Luftabschluss langsam zersetzen und steigt daher aus dem Boden von Sümpfen und stehenden Gewässern auf. Oft strömt dieses Gas aus dem Boden, wie in Baku, wo die heiligen Feuer schon seit den ältesten Zeiten brennen. Es kann nicht durch directe Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff erhalten werden; es bildet sich aber, wenn man den Dampf von Kohlendisulfid, mit Schwefelwasserstoff gemischt, über glühendes Kupfer leitet:



$$CS_2 + 2\,H_2S + 4\,Cu_2 = CH_4 + 4\,Cu_2S$$

Reines Methan erhält man, wenn man, wie schon erwähnt, Zinkmethyl mit Wasser zusammenbringt; am vortheilhaftesten jedoch stellt man es dar durch Erhitzen eines Gemisches von

einem Theil entwässerten Natriumacetat mit zwei Theilen Natronkalk. Der Kalkzusatz verhindert, dass die Masse bei höherer Temperatur zum Schmelzen kommt, wodurch die Glasgefässe stark angegriffen würden. Die Zersetzung des Natriumacetats durch ein Alkali ist wie folgt:



$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO_2Na \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ Na \end{matrix}\right\} O = CH_4 + Na_2CO_3$$

Das Methan ist ein farbloses und geruchloses Gas, das brennbar ist und mit nicht leuchtender Flamme verbrennt. Es konnte bis jetzt weder durch Druck noch durch starkes Abkühlen verdichtet werden. Mit dem 10fachen Volume Luft oder dem doppelten Sauerstoff gemischt, bildet es ein Gemenge, das in Berührung mit einer Flamme heftig explodirt. Wie alle Paraffine wird es in der Kälte von oxidirenden Körpern nicht angegriffen; Chlor wirkt im zerstreuten Tageslichte darauf ein; bei gleichen Raumtheilen beider Gase bildet sich vorzugsweise Methylchlorid. Ist ein Ueberschuss von Chlor vorhanden, so entstehen chlorreichere Substitutionsproducte. Setzt man ein Gemenge von Chlor und Methan dem directen Sonnenlichte aus, so findet Explosion und Abscheidung von Kohle statt.

Substitutionsproducte des Methans.

Durch Substitution eines Atoms Wasserstoff im Methan erhält man Methylverbindungen; werden zwei oder mehr Atome ersetzt, so erhält man Körper, die sich als Verbindungen zwei- oder mehrwerthiger Radicale auffassen lassen. Da dieselben zu anderen Gruppen von Kohlenstoffverbindungen nur wenige Beziehungen zeigen, so werden sie hier abgehandelt.

Methylenchlorid, Bichlormethan, CH_2Cl_2, bildet sich neben Methylchlorid bei der Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas; es ist eine dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 41° siedet.

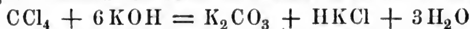
Chloroform, Trichlormethan, $CHCl_3$. Dieses dritte Substitutionsproduct des Methans bildet sich auch durch Einwirkung von Bleichkalk auf Methylalkohol, Aethylalkohol und viele andere Kohlenstoffverbindungen. Das Chloroform wird im Grossen dargestellt, indem man in einem geräumigen De-

stillationsgefässe 10 Theile Chlorkalk in 40 Theilen heissem Wasser vertheilt und dann einen Theil Weingeist hinzugiesst, wobei bald unter ziemlich heftiger Reaction das gebildete Chloroform von selbst überdestillirt.

Das Chloroform ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die eigenthümlich süsslich riecht.. Es hat bei 0° das specifische Gewicht 1·525 und siedet bei 62°. Es ist unlöslich in Wasser und nicht entzündlich. Beim Einathmen erzeugt sein Dampf eine vorübergehende Gefühllosigkeit, weshalb es bei chirurgischen Operationen benutzt wird. Ferner dient es als Lösungsmittel für Jod und Brom, für Alkaloïde, Guttapercha u. s. w.

Die geringste Menge Chloroform lässt sich leicht nachweisen, indem man zu der Flüssigkeit ein Monamin (oder auch Anilin) und eine alkoholische Lösung von Aetznatron setzt. Bei etwas grösserer Menge stellt sich augenblicklich oder, wenn nur Spuren vorhanden sind, beim gelinden Erwärmen der heftige Geruch der Carbylamine ein. Umgekehrt kann Chloroform dazu dienen, die Gegenwart eines Monamins nachzuweisen.

Tetrachlormethan, Kohlentetrachlorid, CCl_4. Das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas stellt man am einfachsten durch Einwirkung von Chlor auf Chloroform im Sonnenlichte dar. Es ist eine schwere, farblose, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 77° siedet. Auch durch Durchleiten von Chlor und Schwefelkohlenstoff durch ein mit Porzellanscherben gefülltes glühendes Porzellanrohr kann diese Verbindung erhalten werden. Erhitzt man es mit einer Lösung von Aetzkali in Weingeist, so wird es unter Bildung von Kaliumcarbonat und Kaliumchlorid zersetzt:



$$CCl_4 + 6KOH = K_2CO_3 + HKCl + 3H_2O$$

Bringt man es mit Kaliumamalgam und Wasser oder Zink und Salzsäure zusammen, so ersetzt der freiwerdende Wasserstoff zunächst ein Atom Chlor und es bildet sich Chloroform; bei weiterer Einwirkung geht diese umgekehrte Substitution weiter; es wird ein Atom Chlor nach dem andern entzogen und als Endproduct Sumpfgas erhalten. Leitet man seinen Dampf mit Wasserstoff gemischt durch eine mit Glasscherben gefüllte, schwach glühende Glasröhre, so entsteht Perchloräthan, C_2Cl_6:



$$2CCl_4 + H_2 = 2HCl + C_2Cl_6$$

Bromoform, Tribrommethan, $CHBr_3$, ist eine dem Chloroform ähnliche, bei 152° siedende Flüssigkeit, die leicht erhalten wird, wenn man zu einer Lösung von Aetzkali in Methylalkohol Brom hinzufügt:



$$2\,Br_2 + CH_4O + KOH = CHBr_3 + KBr + 2\,H_2O$$

Bromoform ist häufig im käuflichen Brom vorhanden.

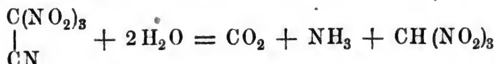
Jodoform, Trijodmethan, CHJ_3, bildet sich, wenn Aetzkali oder Kaliumcarbonat zusammen mit Jod auf Weingeist, Aldehyd, Aceton und viele andere Kohlenstoffverbindungen einwirkt. Ganz reiner Methylalkohol giebt kein Jodoform. Das Jodoform krystallisirt in gelben, wie Safran riechenden Blättchen, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen. Es schmilzt gegen 120° und zersetzt sich bei höherer Temperatur; mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Erhitzt man es in einer zugeschmolzenen Röhre einige Zeit auf 150°, so entsteht Methylenjodid oder Dijodmethan, CH_2J_2; derselbe Körper bildet sich, wenn man Chloroform mit rauchender Jodwasserstoffsäure erhitzt. Das Dijodmethan ist eine gelbliche, schwere Flüssigkeit, die bei 181° siedet und bei — 2° zu einer gelben Krystallmasse erstarrt.

Nitrochloroform, Nitrotrichlormethan, Chlorpikrin, $C(NO_2)Cl_3$, bildet sich, wenn Methylalkohol oder Weingeist mit Kochsalz, Salpeter und Schwefelsäure destillirt wird; ferner bei der Destillation vieler Nitroverbindungen mit einer Lösung von Chlorkalk. Zu seiner Darstellung rührt man 10 Theile Chlorkalk in einem Destillationsgefässe mit Wasser zu einem Brei an und setzt 1 Theil Pikrinsäure, $C_6(NO_2)_3H_3O$, hinzu, wobei heftige Reaction eintritt und das Chlorpikrin von selbst überdestillirt. Das Chlorpikrin ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 112° siedet, äusserst durchdringend riecht und deren Dampf heftig zu Thränen reizt. Mit Essigsäure und Eisenfeile erhitzt wird es durch den freiwerdenden Wasserstoff in Methylamin verwandelt:



$$C(NO_2)Cl_3 + 6\,H_2O = N\begin{cases}CH_3\\H_2\end{cases} + 3\,HCl + 2\,H_2O$$

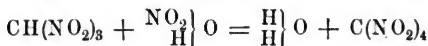
Nitroform, Trinitromethan, $CH(NO_2)_3$, entsteht bei der Einwirkung von Wasser auf Trinitroacetonitril, $C_2(NO_2)_3N$ (vergl. Knallsäure):



$$\begin{matrix}C(NO_2)_3\\|\\CN\end{matrix} + 2\,H_2O = CO_2 + NH_3 + CH(NO_2)_3$$

Das Nitroform hat den Charakter einer schwachen Säure; man erhält daher bei dieser Zersetzung nicht die freie Verbindung, sondern das Ammoniumsalz; wird Trinitroacetyl mit concentrirter Kalilauge behandelt, so bildet sich das gelbe krystallinische Kaliumsalz, $C(NO_2)_3K$. Bringt man zu diesen Salzen concentrirte Schwefelsäure, so scheidet sich das Nitroform als obenaufschwimmende Schicht aus, die beim Erkalten zu farblosen, würfelförmigen Krystallen erstarrt, welche sehr entzündlich sind, unangenehm riechen und bitter schmecken. In Wasser löst es sich mit gelber Farbe. Beim raschen Erhitzen explodirt es heftig, ebenso seine Salze.

Tetranitromethan, Nitrokohlenstoff, $C(NO_2)_4$. Wird durch eine auf 100⁰ erhitzte Lösung von Nitroform und einem Gemische von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure ein Luftstrom geleitet, so destillirt diese Verbindung über:

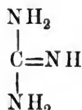


$$CH(NO_2)_3 + \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C(NO_2)_4$$

Das Tetranitromethan ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die ohne Zersetzung bei 126⁰ siedet, bei — 13⁰ erstarrt, beim raschen Erhitzen nicht explodirt, und nicht entzündlich ist; übergiesst man jedoch eine glühende Holzkohle damit, so verbrennt diese mit starkem Glanze.

Trisulfomethinsäure, $CH(SO_3H)_3$, wird erhalten, wenn trocknes Calciummethylsulfat längere Zeit mit einem grossen Ueberschusse von rauchender Schwefelsäure auf 100⁰ erhitzt wird. Dieselbe ist dreibasisch und eine so kräftige Säure, dass sie Nitrate und Chloride zersetzt; das Blei- und Baryumsalz sind sehr schwer in Wasser löslich. Die freie Säure lässt sich aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abscheiden; sie krystallisirt in langen, zerfliesslichen Nadeln.

Guanidin, CH_5N_3. Diese starke Base wurde zuerst aus Guanin, $C_5H_5N_5O$, erhalten, einer Verbindung, die im Guano enthalten ist; ihre Bildung aus Biuret wurde schon bei dieser Verbindung erwähnt und dabei gezeigt, dass ihr folgende Constitution zukommt:



Mit Leichtigkeit lässt sich Guanidin erhalten, wenn man Chlor-

pikrin mit einer Lösung von Ammoniak in Weingeist mehrere Stunden auf 100° erhitzt:



$$CCl_3NO_2 + 3\,NH_3 = CH_5N_3 + 3\,HCl + NO_2H$$

Man erhält so ein Salzgemenge, welches mit absolutem Alkohol ausgezogen wird, wobei der gebildete Salmiak ungelöst zurückbleibt, während Guanidinhydrochlorat, CH_5N_3HCl, in Lösung übergeht. Statt des Chlorpikrins kann man auch Cyanjodid anwenden:



$$CNJ + 2\,NH_3 = CH_5N_3 + HJ$$

Das Guanidin bildet mit Säuren schön krystallisirte Salze, unter denen sich das Nitrat durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser auszeichnet; aus seiner Lösung scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat die Verbindung $CH_5N_3, AgNO_3$ in farblosen Nadeln ab. Vermischt man eine mässig concentrirte Lösung des salzsauren Guanidins mit einer Lösung von Goldchlorid, so erhält man die in prachtvoll tiefgelben, langen Nadeln krystallisirende Verbindung $CH_5N_3.ClH + AuCl_3$.

Um die freie Base darzustellen, stellt man sich durch Wechselzersetzung von Silbersulfat und salzsaurem Guanidin dessen Sulfat dar und setzt Barytwasser zu seiner Lösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Beim Verdunsten der filtrirten Lösung im luftleeren Raume hinterbleibt das Guanidin in farblosen, leicht in Wasser und Weingeist löslichen Krystallen, welche stark alkalisch schmecken und begierig Kohlendioxid aus der Luft anziehen.

Formylverbindungen.

Formaldehyd, Methylaldehyd, CH_2O, ist ein farbloses Gas, das einen stechenden, die Augen und Nase reizenden Geruch besitzt. Es bildet sich, wenn ein mit Dämpfen von Methylalkohol beladener Luftstrom über eine glühende Platinspirale geleitet wird. Das in einer gut gekühlten Vorlage verdichtete Product besteht aus einer Lösung des Aldehyds in Methylalkohol; an der Luft absorbirt diese Flüssigkeit Sauerstoff und es bildet sich Ameisensäure. Versetzt man diese Lösung mit etwas Ammoniak und Silbernitrat und erwärmt gelinde, so bekleiden sich die Gefässwände mit einem glänzenden Silberspiegel, indem sich Ameisensäure bildet:



$$CH_2O + Ag_2O = CH_2O_2 + Ag_2$$

Wie die meisten Aldehyde, so hat auch der Methylaldehyd grosse Neigung, sich durch Zusammenlagern mehrerer Molecüle in eine polymere Verbindung umzuwandeln; es ist daher nicht möglich, den Aldehyd aus obiger Lösung zu isoliren; dampft man dieselbe im luftleeren Raume über Schwefelsäure ein, so bleibt ein weisser, fester Rückstand von Paraformaldehyd, $C_3H_6O_3$. Diese Verbindung bildet sich auch, wenn der durch Einwirkung von Chlor auf Dimethyläther erhaltene Dichlormethyläther, $\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\right\}O$, mit Wasser erhitzt wird und ferner bei der Einwirkung von Silberoxalat auf Methylenjodid, wobei ein Gemenge von Kohlenoxid und Kohlendioxid entweicht:



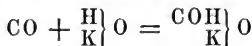
$$3\,C_2O_4Ag_2 + 3\,CH_2J_2 = C_3H_6O_3 + 6\,AgJ + 3\,CO + 3\,CO_2$$

Der Paraformaldehyd (früher Dioxymethylen genannt) bildet eine weisse, durchscheinende, undeutlich krystallinische Masse, die beim Erwärmen schon unter 100⁰, ohne vorher zu schmelzen, sublimirt. In verschlossenen Gefässen schmilzt er bei 152⁰ und fängt bei weniger hoher Temperatur an zu sieden, wobei er wieder in drei Molecüle des gasförmigen Aldehyds zerfällt; man kann dieses Gas über Quecksilber nur kurze Zeit aufbewahren, indem es ziemlich rasch sich wieder in den Paraldehyd verwandelt.



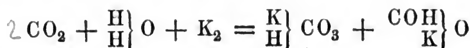
Ameisensäure, Formylsäure, $\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O$.

Diese Säure findet sich fertig gebildet in den Ameisen und Brennesseln, sowie auch in manchen Raupenarten; sie bildet sich, wenn Methylalkohol mit Kaliumchromat oder Braunstein und verdünnter Schwefelsäure oxydirt wird. Ausser Methylalkohol liefern noch viele andere Kohlenstoffverbindungen, wie Zucker, Gummi, Stärkmehl u. s. w., bei der Oxidation Ameisensäure. Synthetisch erhält man sie, wenn man Kohlenoxid mit Kalilauge in verschlossenen Gefässen auf 100⁰ erhitzt:



$$CO + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\}O$$

oder wenn Kalium mit feuchtem Kohlendioxid zusammenkommt:



$$2\,CO_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + K_2 = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}CO_3 + \left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\}O$$

Am besten stellt man die Ameisensäure aus Oxalsäure dar, welche mit Glycerin erhitzt in Ameisensäure und Kohlendioxid zerfällt:

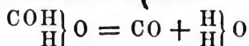


$$C_2H_2O_4 = CH_2O_2 + CO_2$$

Vortheilhaft verfährt man dabei auf folgende Weise: Ein Gemenge von krystallisirter Oxalsäure und entwässertem Glycerin wird auf 90° bis 100° erhitzt, so lange noch Kohlendioxid entweicht; man fügt dann wieder Oxalsäure zu und erhitzt und wiederholt dies, sobald die Entwicklung von Kohlendioxid aufhört; es destillirt dabei im Anfang der Operation verdünnte Ameisensäure über, die nach jedem neuen Zusatz von Oxalsäure concentrirter wird. Man erhält so aus 126 Gewichtstheilen krystallisirter Oxalsäure 82 Theile 56procentige Ameisensäure. Um die wasserfreie Säure zu erhalten, sättigt man die verdünnte Säure mit Bleiweiss oder Bleiglätte und stellt durch Verdampfen dieser Lösung sich das krystallisirte Bleiformat dar, welches man wohlgetrocknet in eine Retorte bringt und über das gelinde erhitzte Salz trocknen Schwefelwasserstoff leitet. Das gewonnene Destillat wird, um es von Schwefelwasserstoff zu befreien, über etwas Bleiformiat rectificirt.

Die wasserfreie Ameisensäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei + 1° zu glänzenden Krystallblättern erstarrt; sie siedet bei 100°, riecht stechend, hat einen stark sauren Geschmack und ist so ätzend, dass sie auf der Haut Blasen erzeugt.

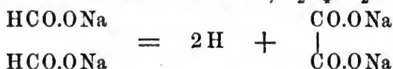
Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt zerfällt die Ameisensäure in Wasser und Kohlenoxid:



$$\left.\begin{matrix}COH\\H\end{matrix}\right\}O = CO + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Die ameisensauren Salze oder Formiate sind meist in Wasser löslich und leicht krystallisirbar.

Wird das Natriumsalz erhitzt, so entwickelt es Wasserstoff und verwandelt sich in Natriumoxalat, $C_2O_4Na_2$:

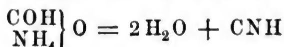


$$\begin{matrix}HCO.ONa\\HCO.ONa\end{matrix} = 2H + \begin{matrix}CO.ONa\\|\\CO.ONa\end{matrix}$$

Unterwirft man Calciumformiat der trocknen Destillation, so erhält man neben andern Producten auch Formaldehyd; lässt man auf dessen wässerige Lösung Natriumamalgam und Schwefelsäure einwirken, so entsteht Methylalkohol.

Ammoniumformiat, $\left.\begin{matrix}COH\\NH_4\end{matrix}\right\}O$, erhält man durch Einleiten

von trocknem Ammoniak in wasserfreie Ameisensäure. Beim raschen Erhitzen zerfällt es in Wasser und Blausäure:



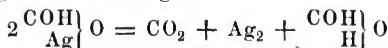
$$\left.\begin{matrix}COH\\NH_4\end{matrix}\right\}O = 2H_2O + CNH$$

Wie schon erwähnt, verwandelt sich umgekehrt die Blausäure durch Aufnahme von Wasser in Ameisensäure und Ammoniak. Die Blausäure ist demnach das Nitril der Ameisensäure, d. h. beide Verbindungen stehen genau in derselben Beziehung, wie das Acetonitril (Methylcyanid) zur Essigsäure. Beim vorsichtigen Erhitzen von Ammoniumformat tritt nur ein Molecül Wasser aus und man erhält Formamid oder Ameisensäure, der Hydroxyl durch NH_2 ersetzt ist:



$$\left.\begin{matrix}COH\\NH_4\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}COH\\NH_2\end{matrix}\right\} + H_2O$$

Das Bleiformiat, $Pb\left\{\begin{matrix}CHO_2\\CHO_2\end{matrix}\right.$, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt in glänzenden rhombischen Säulen, die kein Krystallwasser enthalten. Die löslichen Formiate werden durch Silbernitrat weiss gefällt; das Silberformiat schwärzt sich rasch am Licht, mit Wasser erhitzt, zersetzt es sich unter Entweichen von Kohlendioxid und Ausscheidung von metallischem Silber, zufolge der Gleichung:



$$2\left.\begin{matrix}COH\\Ag\end{matrix}\right\}O = CO_2 + Ag_2 + \left.\begin{matrix}COH\\H\end{matrix}\right\}O$$

Erwärmt man verdünnte Ameisensäure vorsichtig mit Quecksilberoxid, so entweicht Kohlendioxid und es scheidet sich schwerlösliches Mercuroformiat in glänzenden Blättchen ab:



$$3\left.\begin{matrix}COH\\H\end{matrix}\right\}O + 2HgO = \left.\begin{matrix}2COH\\Hg_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2H_2O + CO_2$$

In wässeriger Lösung gekocht zerfällt dieses Salz, dem Silbersalz analog, in Quecksilber, Kohlendioxid und Ameisensäure; beide Reactionen dienen zur Nachweisung von Ameisensäure.

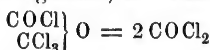
Methylformiat, Ameisensäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}COH\\CH_3\end{matrix}\right\}O$, wird erhalten durch Destillation von Methylsulfat und Natriumformiat:



$$2\left.\begin{matrix}COH\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SO_4 = 2\left.\begin{matrix}COH\\CH_3\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}SO_4$$

Es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 33·4⁰ siedet. Chlor wirkt im Sonnenlichte langsam darauf ein unter Bildung von Perchlorameisensäuremethyläther,

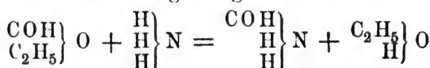
$\left.\begin{matrix}COCl\\CCl_3\end{matrix}\right\}O$, einer farblosen, stechend riechenden Flüssigkeit, die gegen 180⁰ siedet. Wird der Dampf derselben durch eine auf 350⁰ erhitzte Glasröhre geleitet, so entsteht Carbonylchlorid:



$$\left.\begin{matrix}COCl\\CCl_3\end{matrix}\right\}O = 2\,COCl_2$$

Chlorameisensäure-Methyläther, Chlorkohlensäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}COCl\\CH_3\end{matrix}\right\}O$, wird erhalten, wenn man Carbonylchlorid in Methylalkohol einleitet. Es ist eine erstickend riechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und bei 73⁰ siedet.

Formamid, $\left.\begin{matrix}COH\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. Aus Ammoniumformiat erhält man diese Verbindung, wenn man es mit Harnstoff auf 140⁰ erhitzt; der Harnstoff verwandelt sich dabei durch Aufnahme von Wasser, welches dem Formiat entzogen wird, in Ammoniumcarbonat. Ferner bildet sich diese Verbindung, wenn man mit trocknem Ammoniak gesättigtes Aethylformiat in zugeschmolzenen Glasröhren zwei Tage lang auf 100⁰ erhitzt:



$$\left.\begin{matrix}COH\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}COH\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 194⁰ siedet, aber dabei zum Theil in Kohlenoxid und Ammoniak und zum Theil in Blausäure und Wasser zerfällt. Concentrirte Kalilauge zersetzt es schon in der Kälte unter Bildung von Ammoniak und Kaliumformiat.

Aethylverbindungen.

Aethylalkohol, Weingeist, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$.

Diese Verbindung, welche im Grossen dargestellt wird und wegen der vielen Verwandlungen, die sie findet, das wichtigste Glied der ganzen Gruppe ist, bildet den Ausgangspunkt der Aethylverbindungen, welche sehr ausführlich und genau untersucht sind. Der Weingeist wird erhalten durch die sogenannte geistige Gährung des Zuckers, der in Gegenwart von Hefe zum grössten Theil nach folgender Gleichung in Aethylalkohol und Kohlendioxid zerfällt:



$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2.$$

Nebenbei entstehen noch andere Körper, wie Glycerin, Bernsteinsäure u. s. w., in kleiner Menge. Das Nähere darüber wird später bei Gelegenheit des Zuckers erwähnt werden. Weingeisthaltige Getränke bereitet man im Grossen durch Gährung von zuckerhaltigen Flüssigkeiten, wie Traubenmost, Runkelrübensaft, oder einer Lösung von Stärkzucker, die man durch Einwirkung von Malzaufguss auf Getreide oder Kartoffeln gewinnt. Das Gährungsproduct besteht aus verdünntem Weingeist; durch Destillation in besonders dazu eingerichteten Apparaten erhält man daraus den Rohspiritus, der ausser Wasser auch noch, besonders bei Anwendung von Kartoffeln oder Getreide, Fuselöl enthält, welches ein Gemisch der hohen Glieder aus der Reihe der Alkohole ist. Man entfernt dieselben durch Behandeln des Rohspiritus mit frisch geglühter Holzkohle (Entfuselung). Um reinen, wasserfreien Alkohol darzustellen, verwendet man den unter dem Namen Sprit im Handel vorkommenden starken Alkohol, der ungefähr noch zehn Procente Wasser enthält, welches durch Destillation allein nicht vom Alkohol getrennt werden kann. Dies geschieht aber leicht, wenn man dem Spiritus einen Körper zusetzt, der grosse Neigung hat, sich mit Wasser zu verbinden; am besten eignet sich hierzu frisch gebrannter Kalk, den man in kleine Stücke zerschlagen in einem Destillationsgefässe mit dem starken Weingeist übergiesst. Nach längerem Stehen destillirt man aus dem Wasserbade ab und erhält so den sogenannten absoluten Alkohol, der fast wasserfrei ist; um die letzten Spuren von Wasser zu entfernen, destillirt man noch einmal über wasserfreien Baryt.

Der reine Aethylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die fast geruchlos ist und bei 78·4^0 siedet und selbst bei — 100^0 nicht erstarrt, sondern nur dickflüssig wird. Sein specif. Gewicht ist bei 0^0 0·80625 und bei 15^0 0·79367. Er ist leicht entzündlich und brennt mit nicht leuchtender bläulicher Flamme. Mit grosser Begierde zieht er Wasser aus der Luft an und ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar; bei dem Mischen entwickelt sich Wärme und es tritt Contraction ein, und zwar am stärksten, wenn 1 Molecül Alkohol oder 46 Gewichtstheile mit 3 Molecülen Wasser oder 54 Gewichtstheilen gemischt werden. Der Alkohol löst Harze, Fette, flüchtige Oele und viele andere in Wasser unlösliche Körper auf; auch viele Salze und Gase sind leicht darin löslich; von den letzten einige mehr, als in Wasser.

Der Werth weingeisthaltiger Flüssigkeit ist durch den Alkoholgehalt bedingt; es ist daher wichtig, die Menge desselben rasch und sicher bestimmen zu können, und dies geschieht am einfachsten durch Bestimmung des specifischen Gewichtes, welches mit dem Aräometer ermittelt wird. Durch Vergleich einer Tabelle, welche die specif. Gewichte von 1- bis 100procentigem Alkohol angiebt, erfährt man dann den Alkoholgehalt. Diese Methode ist nur anwendbar, wenn der verdünnte Weingeist nur Wasser enthält; sind andere nicht flüchtige Körper vorhanden, wie im Bier und Wein, so misst man eine bestimmte Menge ab und destillirt ein Drittel davon über, welches allen Alkohol enthält; das Destillat wird dann mit destillirtem Wasser auf das angewandte Volum verdünnt und mit dem Aräometer untersucht. Da Weingeist sich durch Wärme bedeutend ausdehnt, so ist es durchaus nöthig, bei solchen Bestimmungen die Temperatur genau zu beobachten und wenn dieselbe eine andere ist, als die, bei welcher das Instrument getheilt wurde, eine Correctur anzubringen.

Der Alkoholgehalt geistiger Getränke ist sehr verschieden; die verschiedenen Arten von Branntwein enthalten 40 bis 50 Proc.; Weine 17 Proc. (Madeira und Portwein) bis zu 8 oder 7 Proc. (leichte deutsche und französische Weine); starke englische Biere (Ale und Porter) enthalten 8 bis 9 Proc., und deutsche Biersorten gegen 4 Proc.

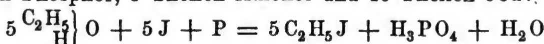
Natriumäthylat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O$, erhält man, wenn man Natrium in absoluten Alkohol einträgt, unter Erhitzung und Entwicklung von Wasserstoff löst es sich auf und beim Erkalten scheiden sich farblose Krystalle ab, eine Verbindung des Aethylats mit Aethylalkohol, der die Rolle von Krystallwasser spielt. Erhitzt man diese Krystalle auf 180^0 bis 200^0 und leitet reinen, trocknen Wasserstoff darüber, so wird aller Alkohol ausgetrieben und das Natriumäthylat bleibt als weisse, leichte Masse zurück. Das Kaliumäthylat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O$, ist ganz ähnlich und wird auf dieselbe Weise dargestellt. Mit Wasser zersetzen sie sich in Alkohol und Alkali.

Aethylchlorid, C_2H_5Cl, ist ein farbloses, angenehm riechendes Gas, welches sich beim Abkühlen zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtet, welche bei $12{\cdot}5^0$ siedet. Es ist brennbar und verbrennt, wie alle flüchtigen, chlorhaltigen Kohlenstoffverbindungen, mit schön grün gesäumter Flamme.

Zu seiner Darstellung sättigt man absoluten Alkohol mit trocknem Chlorwasserstoff und erhitzt die Flüssigkeit nach längerem Stehen zum Sieden. Die entweichenden Dämpfe werden mit warmem Wasser gewaschen und über geschmolzenes Calciumchlorid in eine mit Eis und Kochsalz abgekühlte Vorlage geleitet. In grosser Menge bildet sich diese Verbindung als Nebenproduct bei der Darstellung von Chloral (siehe daselbst).

Aethylbromid, C_2H_5Br, erhält man am besten, wenn man 1 Theil amorphen Phosphor mit 6 Theilen Alkohol übergiesst, gut abkühlt und nach und nach 6 Theile Brom hinzufügt. Nach einigem Stehen destillirt man, wäscht das Destillat mit Natronlauge, entwässert mit Calciumchlorid und rectificirt. Das Aethylbromid ist eine farblose, schwere Flüssigkeit, die süsslich ätherisch riecht und bei 40° siedet.

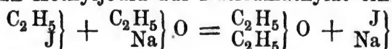
Aethyljodid, C_2H_5J, stellt man am vortheilhaftesten ähnlich wie Bromäthyl dar, unter Anwendung von 1 Theil amorphem Phosphor, 5 Theilen Alkohol und 10 Theilen Jod:



$$5\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + 5J + P = 5C_2H_5J + H_3PO_4 + H_2O$$

Das Aethyljodid ist eine farblose, schwere Flüssigkeit, die eigenthümlich, etwas lauchartig riecht und bei 72° siedet. Am Lichte und bei Luftzutritt färbt sie sich unter Freiwerden von Jod braun. Diese Verbindung findet sehr vielfache Verwendung zur Darstellung anderer Aethylverbindungen, das sie ihr Jod leicht durch doppelten Austausch abgiebt. Sie wird im Grossen dargestellt und zu der Darstellung von Anilinviolett benutzt.

Aethyloxid, Diäthyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Diese gewöhnlich kurzweg als Aether bezeichnete Verbindung kann sich auf sehr verschiedene Weise bilden. Die einfachste Reaction ist die, dass man Aethyljodid auf Natriumäthylat einwirken lässt:



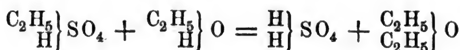
$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}J\\Na\end{matrix}\right\}$$

Im Grossen gewinnt man den Aether, indem man Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure mischt und auf 140° erhitzt. Hierbei finden zwei Reactionen statt; zuerst bilden sich Aethylschwefelsäure und Wasser:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Die Aethylschwefelsäure wirkt bei 140° auf ein zweites Molecül Alkohol ein, wobei wieder Aethyl und Wasserstoff den Platz wechseln und Aether und Schwefelsäure gebildet werden:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

Das gebildete Wasser und der Aether destilliren ab; lässt man daher fortwährend ebenso viel Alkohol nachfliessen, als Wasser und Aether sich verflüchtigen, so bleibt die Reaction ohne Unterbrechung im Gange und es lässt sich vermittelst einer geringen Menge von Schwefelsäure eine grosse Quantität von Alkohol in Aether verwandeln. Die Ursache, dass man nicht, wie es theoretisch erscheint, mit einer gegebenen Menge von Schwefelsäure eine unbeschränkte Menge von Alkohol in Aether überführen kann, ist, dass noch andere untergeordnete Reactionen neben her verlaufen, wodurch mehr Wasser gebildet wird als abdestilliren kann; die Säure wird daher immer schwächer, so dass zuletzt die Bildung von Aethylschwefelsäure aufhört. Um die Aetherbildung durch Schwefelsäure in der Vorlesung zu zeigen, bedient man sich des Apparates, der in Fig. 8 (a. f. S.) dargestellt ist.

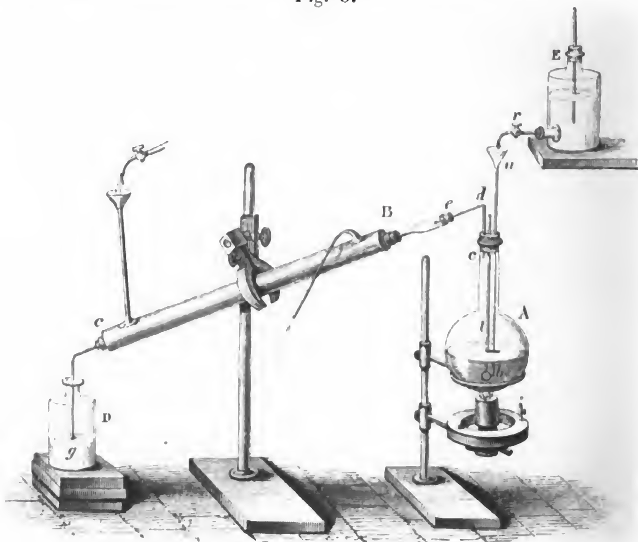
Der so erhaltene rohe Aether, der als leichte Schicht auf dem Wasser schwimmt, enthält Alkohol, Wasser und häufig auch Schwefeldioxid; um reinen Aether darzustellen, wäscht man mit verdünnter Natronlauge, trocknet den Aether über Aetzkali und rectificirt aus dem Wasserbade. Ganz rein erhält man ihn nur, wenn man ihn längere Zeit mit blankem Natrium, auf das Aether ohne Einwirkung ist, in Berührung lässt und dann abdestillirt.

Der reine Aether ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche eigenthümlich durchdringend riecht und brennend schmeckt. Er siedet schon bei 34·5^0 und hat bei 0^0 das specif. Gewicht 0·736; mit Wasser ist er nicht mischbar, löst sich aber etwas darin auf; dagegen mischt er sich in jedem Verhältnisse mit Weingeist; ein solches Gemisch ist das unter dem Namen Hoffmannische Tropfen bekannte Arzneimittel. Der Aether ist sehr leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Sein Dampf ist 2·557 mal schwerer als Luft und kann wie Kohlendioxid aus einem Gefässe in ein anderes gegossen werden; mit Luft gemischt bildet er ein beim Anzünden heftig explodirendes Gemenge. Beim Handhaben grösserer Mengen eines so leicht flüchtigen Körpers ist es daher durchaus nothwendig, brennende Körper fern zu halten.

Gemischte Aether erhält man durch Einwirkung eines Alkoholjodids auf die Natriumverbindung eines anderen Alkohols;

so entsteht Methyläthyläther, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, wenn man Aethyljodid mit Natriummethylat zusammenbringt; dieselbe Verbin-

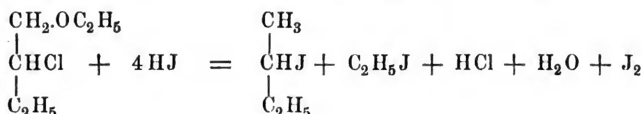
Fig. 8.



dung bildet sich beim Erhitzen von Methylschwefelsäure mit Aethylalkohol; sie ist dem Aether sehr ähnlich, siedet aber schon bei 12⁰.

Wird Chlor im zerstreuten Tageslichte in gut abgekühlten Aether geleitet, so bilden sich Monochloräther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$, eine farblose Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 97⁰ und Bichloräther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3Cl_2\end{matrix}\right\}O$, eine farblose, gegen 140⁰ siedende Flüssigkeit, welche stechend wie Salzsäure riecht, und mit leuchtender grüngesäumter Flamme brennt. Lässt man Natriumäthylat darauf einwirken, so entstehen Aethoxylchloräther, $C_2H_3\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\\Cl\end{matrix}\right.$, und Biäthoxyläther, $C_2H_3\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$,

beides sind farblose, angenehm riechende Flüssigkeiten. Zinkäthyl erzeugt aus dem Bichloräther den Aethylchloräther, $C_2H_3\begin{cases}OC_2H_5\\C_2H_5\\Cl\end{cases}$, der bei 141⁰ siedet; mit rauchender Jodwasserstoffsäure erhitzt, zerfällt diese Verbindung unter Bildung von Aethyljodid und secundärem Butyljodid:



$$\begin{array}{l}CH_2.OC_2H_5\\ |\\ CHCl\\ |\\ C_2H_5\end{array} + 4HJ = \begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CHJ\\ |\\ C_2H_5\end{array} + C_2H_5J + HCl + H_2O + J_2$$

Aethylnitrat, $C_2H_5NO_3$, entsteht, wenn ganz reine, wasserfreie Salpetersäure mit absolutem Alkohol unter starker Abkühlung gemischt wird. Gewöhnliche Salpetersäure wirkt heftig auf Alkohol ein; es bilden sich Oxidationsproducte und Stickstofftrioxid, welches mit einem Theil des Alkohols Aethylnitrit bildet. Setzt man aber einen Körper hinzu, der die salpetrige Säure zerstört, so erhält man Aethylnitrat; am geeignetsten hierzu ist der Harnstoff. Man übergiesst 1 Theil davon mit 5 Theilen reiner Salpetersäure, setzt 3 Theile käuflichen absoluten Alkohol hinzu und destillirt den Aether ab. Zu dem Rückstand kann man wieder dieselben Mengen von Säure und Alkohol setzen und diese Operation so lange wiederholen, als keine rothen Dämpfe auftreten. Das Aethylnitrat ist eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und bei 86⁰ siedend; es brennt mit weisser Flamme; sein Dampf über den Siedepunkt erhitzt zersetzt sich mit heftiger Explosion.

Aethylnitrit, $C_2H_5NO_2$, ist eine farblose, nach Borsdorfer Aepfeln riechende Flüssigkeit, welche bei 16·5⁰ siedet und sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Alkohol bildet. Am besten stellt man sie dar, indem man Kaliumnitrit mit einem Gemische von concentrirter Schwefelsäure und Alkohol zusammenbringt. Von Schwefelwasserstoff wird diese Verbindung zersetzt gemäss der Gleichung:



$$C_2H_5NO_2 + 3H_2S = C_2H_5OH + H_2O + NH_3 + 3S$$

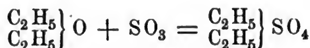
Der Salpeteräther der Apotheken besteht der Hauptsache nach aus einer weingeistigen Lösung von Aethylnitrit.

Aethylperchlorat, $C_2H_5ClO_4$. Von den Aethern der Oxysäuren des Chlors ist nur dieser eine bekannt. Man erhält

diese Verbindung durch Destillation von kleinen Mengen eines Gemisches von Baryumperchlorat und Baryumäthylsulfat; es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die im wasserfreien Zustande bei der geringsten Erschütterung ausnehmend heftig explodirt.

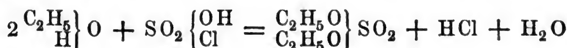
Aethylhydrosulfat, Aethylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4$, bildet sich, wenn Alkohol und concentrirte Schwefelsäure gemischt werden und zwar in um so grösserer Menge, je wasserfreier der Alkohol ist und je heftiger die beim Mischen stattfindende Erhitzung ist. Durch gelindes Erwärmen und längeres Stehen wird noch mehr gebildet; aber es wird nie aller Alkohol oder alle Schwefelsäure verbraucht. Um die reine Verbindung darzustellen, verdünnt man mit Wasser und sättigt unter Vermeidung von jeglicher Erwärmung mit Baryumcarbonat oder Bleioxid, filtrirt von dem unlöslichen Sulfat ab und bringt die Flüssigkeit durch vorsichtiges Eindampfen zum Krystallisiren. Aus der Lösung des Blei- oder Baryumsalzes kann man mit der genau nothwendigen Menge Schwefelsäure das Metall ausfällen. Man erhält so eine Lösung von Aethylschwefelsäure, welche beim Verdampfen im luftleeren Raume als stark saure, syrupsdicke Flüssigkeit zurückbleibt. Sie ist eine einbasische Säure, die wohl krystallisirte Salze bildet. In wässeriger Lösung gekocht, zerfallen dieselben, wie auch die Säure selbst, durch Aufnahme von Wasser in Alkohol und Sulfat.

Aethylsulfat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_4$, wird nicht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol analog dem Methylsulfat gebildet; man erhält diesen Aether aber, wenn man zu gut abgekühltem Aether den Dampf von Schwefeltrioxid treten lässt, eine Reaction, die durchaus analog dem Entstehen von Schwefelsäure aus Wasser und Schwefeltrioxid ist:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + SO_3 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_4$$

Auch wenn man absoluten Alkohol in Chlorhydrosulfat, $SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.$, eintropfen lässt, wird Schwefelsäure-Aethyläther gebildet:

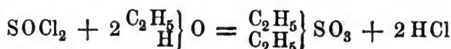


$$2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C_2H_5O\\C_2H_5O\end{matrix}\right\}SO_2 + HCl + H_2O$$

Das Aethylsulfat ist eine dicke farblose, nach Pfefferminze

riechende Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen unter Schwärzung zersetzt.

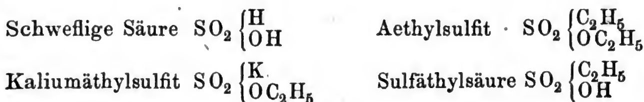
Aethylsulfit, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_3$. Dieser Aether bildet sich aus Alkohol und dem Chlorid der schwefligen Säure oder Thionylchlorid, $SOCl_2$:



$$SOCl_2 + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_3 + 2\,HCl$$

und entsteht ferner, neben anderen Producten, beim Zusammentreffen von sogenanntem Halbchlorschwefel, S_2Cl_2, mit Alkohol. Farblose, bei 160° siedende Flüssigkeit, die pfefferminzähnlich riecht und von Wasser nach und nach in Alkohol und Schwefeldioxid zersetzt wird. Dieselbe Zersetzung findet beim Kochen mit Kalilauge statt; lässt man aber Kalilauge bei möglichst niederer Temperatur auf Aethylsulfat einwirken, so bildet sich Kaliumäthylsulfit, $\left.\begin{matrix}K\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_3$, ein Salz, das in seideglänzenden Schuppen krystallisirt. Die freie äthylschweflige Säure ist bis jetzt nicht bekannt, wohl aber eine isomere Verbindung, die Sulfäthylsäure. Das Kaliumsalz derselben entsteht in kleiner Menge beim Kochen von Aethylsulfit mit Kalilauge; in grösserer Quantität erhält man es beim Erhitzen einer Lösung von Kaliumsulfit mit Aethyljodid. Die Sulfäthylsäure bildet sich auch, wenn Aethylsulfid, Aethylhydrosulfid und andere Schwefelverbindungen des Aethyls oxidirt werden; aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, hinterbleibt sie beim Verdunsten der Lösung als ölige Flüssigkeit, welche allmälig zu einer Krystallmasse erstarrt; sie schmeckt stark sauer und bildet schön krystallisirende und beständige Salze.

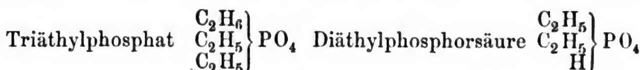
Die Constitution dieser Verbindungen wird durch nachstehende Formeln verdeutlicht; dieselben deuten an, dass die zwei Wasserstoffatome der schwefligen Säure ungleichwerthig sind:



Schweflige Säure $SO_2\left\{\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}\right.$ Aethylsulfit $SO_2\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$

Kaliumäthylsulfit $SO_2\left\{\begin{matrix}K\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$ Sulfäthylsäure $SO_2\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\OH\end{matrix}\right.$

Aether der Phosphorsäure. Als dreibasische Säure bildet dieselbe folgende Aethylverbindungen:



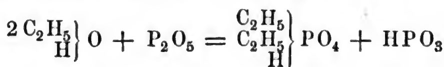
Triäthylphosphat $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}PO_4$ Diäthylphosphorsäure $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}PO_4$



Aethylphosphorsäure $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}PO_4$

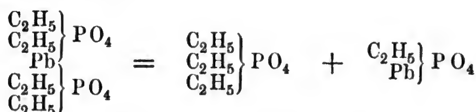
Das Triäthylphosphat oder Phosphorsäure-Aethyläther bildet sich, wenn man Phosphoroxychlorid auf Natriumäthylat einwirken lässt, sowie beim Erwärmen von Silberphosphat mit Aethyljodid. Es ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei 215⁰ siedet. In Wasser ist es löslich; diese Lösung wird bald sauer, indem der Aether langsam in Alkohol und Phosphorsäure zerfällt.

Die Diäthylphosphorsäure, die im freien Zustande nur in Lösung bekannt ist, wird gebildet, wenn man Alkoholdampf langsam zu Phosphorpentoxid treten lässt:



$$2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + P_2O_5 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}PO_4 + HPO_3$$

Sie ist eine einbasische Säure; das in Wasser lösliche Bleisalz krystallisirt in Nadeln; beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur in Triäthylphosphat, welches sich verflüchtigt, während das Bleisalz der Aethylphosphorsäure zurückbleibt:



$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}PO_4\\Pb\\\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}PO_4\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}PO_4 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Pb\end{matrix}\right\}PO_4$$

Die Aethylphosphorsäure entsteht auch beim Erwärmen von Alkohol mit syrupdicker Phosphorsäure; sie ist eine stark saure, dicke Flüssigkeit, die in wässeriger Lösung ohne Zersetzung gekocht werden kann. Das Bleisalz ist in Wasser fast unlöslich; das Baryumsalz aber leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in sechsseitigen Prismen.

Aether der phosphorigen Säure. Bringt man Phosphortrichlorid mit absolutem Alkohol oder noch besser mit Natriumäthylat zusammen, so entsteht Aethylphosphit, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}PO_3$, eine unangenehm riechende Flüssigkeit, welche

bei 191⁰ siedet. Setzt man absoluten Alkohol vorsichtig zu Phosphortrichlorid, so entsteht zuerst die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_5O\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}P$, eine bei 117⁰ siedende Flüssigkeit, die sich mit Wasser rasch zu Alkohol, phosphoriger Säure und Chlorwasserstoff umsetzt. Wässeriger Alkohol und Phosphortrichlorid geben äthylphosphorige Säure, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}PO_3$, die einbasisch ist. Baryumäthylphosphit zerfliesst an feuchter Luft; das leicht in Wasser lösliche Bleisalz krystallisirt in Schuppen.

Aether der Säuren des Arsens. Bis jetzt sind nur die zwei neutralen Aether bekannt, die aus den Silbersalzen durch Einwirkung von Aethyljodid entstehen.

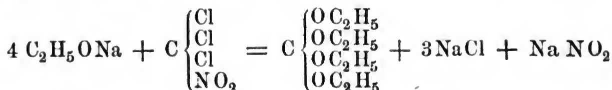
Das Aethylarsenat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}AsO_4$, siedet gegen 235⁰, ist in Wasser löslich und zersetzt sich damit in Arsensäure und Alkohol. Das Aethylarsenit, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}AsO_3$, kocht ohne Zersetzung bei 166⁰; Wasser zersetzt es rasch unter Abscheidung von Arsentrioxid.

Aethylborat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}BoO_3$, entsteht, wenn Borchlorid mit absolutem Alkohol gemischt wird, oder wenn man Bortrioxid längere Zeit mit absolutem Alkohol erhitzt, und ferner bei der Destillation eines Gemenges von wasserfreiem Borax mit Kaliumäthylsulfat. Das Aethylborat siedet bei 119⁰; es riecht eigenthümlich und schmeckt bitter. Wasser zersetzt es unter Ausscheidung von Borsäure.

Aether der Kieselsäure. Bringt man absoluten Alkohol zu Siliciumchlorid, so lange als sich Salzsäure entwickelt, und destillirt dann, so destillirt zuerst das normale Aethylsilicat, $Si(C_2H_5O)_4$, eine farblose Flüssigkeit, die durchdringend ätherisch riecht und bei 162⁰ ins Kochen kommt. Zugleich bildet sich der bei 350⁰ siedende Aether, $SiO(C_2H_5O)_2$. Beide Verbindungen zersetzen sich mit feuchter Luft in Berührung allmälig, wobei sie immer dickflüssiger werden, indem sich durchsichtige Kieselsäure ausscheidet, die zuletzt als harte, glasartige

Masse zurückbleibt. Siliciumchlorid wirkt auf Aethylsilicat ein und es entstehen die flüchtigen Verbindungen $\left.\begin{matrix}(C_2H_5O)_3\\Cl\end{matrix}\right\}Si$, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5O)_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}Si$ und $\left.\begin{matrix}C_2H_5O\\Cl_3\end{matrix}\right\}Si$; Methylalkohol erzeugt mit diesen Chloriden, indem Methyl das Chlor ersetzt, gemischte Methyläthylsilicate.

Aethylcarbonat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CO_3$, eine farblose Flüssigkeit, die aromatisch riecht und bei 126° siedet, erhält man, wenn Aethyljodid auf Silbercarbonat einwirkt. Leitet man Kohlendioxid in eine Lösung von Kaliumäthylat in Alkohol, so scheidet sich Kaliumäthylcarbonat, $\left.\begin{matrix}K\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CO_3$, als weisses Salz aus, das mit Wasser in Kaliumcarbonat und Alkohol zerfällt; die freie Aethylkohlensäure ist unbekannt. Ausser diesen zwei Carbonaten kennt man noch den Orthokohlensäure-Aethyläther oder Aethylorthocarbonat, $(C_2H_5)_4CO_4$, welche Verbindung dem normalen Aethylsilicat entspricht; man erhält diesen Aether, wenn man Chlorpikrin in absolutem Alkohol löst und Natrium hinzusetzt:



$$4\,C_2H_5ONa + C\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\\NO_2\end{cases} = C\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases} + 3NaCl + NaNO_2$$

Es ist eine aromatisch riechende bei 158° siedende Flüssigkeit, welche mit einer alkoholischen Aetzkalilösung erwärmt, sich unter Bildung von Kaliumcarbonat zersetzt. Mit Bortrioxid erhitzt, entstehen Aethylbiborat und gewöhnliches Aethylcarbonat.

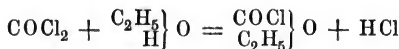
Aethylsulfocarbonat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CS_3$, wird als gelbes Oel, das bei 240° siedet, erhalten, wenn man Natriumsulfocarbonat mit einer alkoholischen Lösung von Aethyljodid zusammenbringt; durch Salpetersäure wird es zu Sulfäthylsäure oxydirt.

Xanthogensäure, $\left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CS_2O$. Das Kaliumsalz dieser eigenthümlichen Säure scheidet sich in weissen, seideglänzenden Nadeln ab, wenn man Kohlendisulfid zu einer Lösung von Aetzkali in Weingeist setzt. Verdünnte Schwefelsäure scheidet aus dem Kaliumxanthogenat bei niederer Temperatur die freie

Säure als farbloses Oel ab, das einen starken eigenthümlichen Geruch besitzt und bei gelindem Erwärmen schon gegen 20⁰ in Kohlendisulfid und Alkohol zerfällt. Die Xanthogensäure bildet mit Metalle krystallisirbare Salze, von welchen die der Alkali- und Erdalkalimetalle in Wasser löslich sind. Der Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} CS_2O$, entsteht, wenn man Aethylchlorür und das Kaliumsalz in weingeistiger Lösung längere Zeit in Berührung lässt. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 200⁰ siedet und stark knoblauchartig riecht.

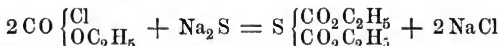
Aethylcarbamat, Urethan, $CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\O.C_2H_5\end{matrix}\right.$, wird erhalten, wenn Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur auf Aethylcarbonat einwirkt; erhitzt man beide Körper auf 100⁰, so entsteht Harnstoff und Carbamid. Das Urethan bildet farblose Krystalle, welche beim Erwärmen schmelzen und bei 180⁰ ohne Zersetzung sieden; es entsteht auch neben Harnstoff, wenn Cyanchlorid mit Alkohol zusammenkommt.

Chlorameisensäure-Aethyläther, $CO\left\{\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$, eine bei 94⁰ siedende, erstickend riechende Flüssigkeit, entsteht beim Einleiten von Carbonylchlorid in Alkohol:



$$COCl_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}COCl\\C_2H_5\end{matrix}\right\} O + HCl$$

Bringt man diese Verbindung mit einer alkoholischen Lösung von Natriumsulfid zusammen, so erhält man den Aethyläther der Dicarbothionsäure:



$$2\,CO\left\{\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + Na_2S = S\left\{\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\right. + 2\,NaCl$$

Das Aethyldicarbothionat ist ein farbloses Oel, das einen eigenthümlichen nicht starken Geruch besitzt und bei 180⁰ siedet. Weder die freie Säure noch die Salze sind bekannt; durch Alkalien wird der Aether zersetzt in Kohlendioxid und Aethylsulfid.

Aethylformiat, Ameisensäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}COH\\C_2H_5\end{matrix}\right\} O$, wird erhalten, wenn man Natriumformiat mit Schwefelsäure und Alkohol destillirt. Am besten stellt man ihn dar durch längeres Erhitzen von Oxalsäure, Alkohol und Glycerin in

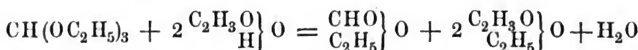
einem Apparate, der mit einer Kühlvorrichtung versehen ist, so dass die verdichteten Dämpfe stets zurückfliessen. Es bildet sich dabei, wie schon früher erwähnt, Ameisensäure, welche im Entstehungszustande sich mit dem Alkohol zu Aethylformiat und Wasser umsetzt. Der Ameisenäther siedet bei 55⁰ und riecht angenehm nach Pfirsichen; man stellt ihn im Grossen dar und benutzt ihn zur Bereitung künstlichen Rums und Arraks.

Bringt man Natrium zu einer Lösung von Chloroform in Weingeist, so entsteht der sogenannte dreibasische Ameisensäureäther oder Aethylorthoformiat, $CH(OC_2H_5)_3$:



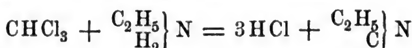
$$CHCl_3 + 3\,C_2H_5ONa = CH(C_2H_5O)_3 + 3\,NaCl$$

Dieser Aether ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 146⁰ kocht, und mit Essigsäure erhitzt in Aethylacetat und Aethylformiat zerfällt:



$$CH(OC_2H_5)_3 + 2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CHO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + H_2O$$

Cyanide des Aethyls. Das Cyanäthyl oder Aethylcarbylamin bildet sich genau wie die entsprechende Methylverbindung beim Erhitzen von Silbercyanid und Aethyljodid. Am besten stellt man sie dar, indem man eine weingeistige Lösung von Chloroform und Aethylamin auf in einem Destillirgefässe befindliches, gepulvertes Aetzkali giesst, wobei unter heftiger Reaction das Carbylamin überdestillirt:



$$CHCl_3 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = 3\,HCl + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C\end{matrix}\right\}N$$

Es siedet bei 77⁰, riecht furchtbar widerlich durchdringend, und ist giftig. Mit trocknem Chlorwasserstoff verbindet es sich mit grosser Heftigkeit; um die reine Verbindung zu erhalten, müssen beide Körper in Aether gelöst und dann vorsichtig unter guter Abkühlung gemischt werden, wobei sie sich als krystallinische Masse ausscheidet, welche sauer und bitter schmeckt, in Wasser löslich ist, aber damit rasch in Ameisensäure und Chlorwasserstoff-Aethylamin zerfällt; wässerige Salzsäure zerlegt das Aethylcarbylamin sogleich in dieser Weise. Erhitzt man es mit concentrirter Kalilauge, so findet eine complicirte Reaction statt; neben anderen Producten bil-

det sich Aethylformamid, $N\begin{cases}COH\\C_2H_5\\H\end{cases}$, eine bei 200⁰ siedende, süssschmeckende Flüssigkeit.

Das dem Carbylamin isomere Propionitril ist das Hauptproduct der Destillation eines Gemisches von Kaliumcyanid und Kaliumäthylsulfat; man befreit das Destillat von dem vorhandenen Aethylcarbylamin durch Behandeln mit verdünnten Säuren. Das Propionitril siedet bei 97⁰, riecht durchdringend ätherisch und ist ebenfalls mit Säuren verbindbar; mit Bromwasserstoff z. B. giebt es die Verbindung $C_3H_5N, 2HBr$, welche durch Wasser zersetzt wird, wobei Propionsäure entsteht:



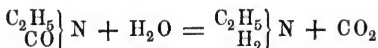
$$C_3H_5N + 2HBr + 2H_2O = C_3H_6O_2 + NH_4Br + HBr$$

Dieselbe Zersetzung erleidet es beim Erhitzen mit Kalilauge:



$$C_3H_5N + 2H_2O = C_3H_6O_2 + NH_3$$

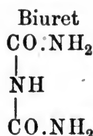
Aethylcyanat, Cyanätholin, $\left.\begin{matrix}CN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, ist eine in Wasser unlösliche, dicke, nicht flüchtige Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von Cyanchlorid auf Natriumäthylat entsteht; es absorbirt Chlorwasserstoff und verwandelt sich in eine weisse, krystallinische Masse, welche bei gelindem Erhitzen Aethylchlorid ausgiebt, während Cyanursäure im Rückstande bleibt. Eine damit isomere Verbindung bildet sich, wenn man Kaliumcyanat mit Kaliumäthylsulfat destillirt, hierbei entsteht wohl zuerst Aethylcyanat, das sich bei der hohen Temperatur in Aethylcarbonylamid, $N\begin{cases}CO\\C_2H_5\end{cases}$, verwandelt. Man hielt diesen Körper lange Zeit, ehe man das wahre Aethylcyanat kannte, für dasselbe, und bezeichnet ihn auch noch jetzt mit dem Namen Cyansäure-Aethyläther. Es ist eine bei 60⁰ siedende Flüssigkeit, die durchdringend und zu Thränen reizend riecht. Mit Chlorwasserstoff verbindet es sich zu einer penetrant riechenden Flüssigkeit, die bei 95⁰ siedet, und welche von Wasser unter Bildung von Aethylamin und Kohlendioxid zersetzt wird; genau dieselbe Zersetzung erleidet das Aethylcarbonylamin beim Erhitzen mit Kalilauge:

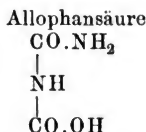


$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CO\end{matrix}\right\}N + H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CO_2$$

Wird dampfförmige Cyansäure in absoluten Alkohol geleitet, so wird derselbe so stark erhitzt, dass er ins Sieden kommt.

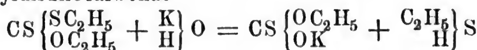
Beim Erkalten scheiden sich glänzende Säulen von **Aethylallophanat** oder **Allophansäure-Aethyläther**, $C_2H_3N_2O_3 . C_2H_5$, ab; durch Einwirkung von Aetzbaryt erhält man aus dem Aether das Bariumsalz. Weder die freie Allophansäure ist bekannt, noch andere Metallsalze, aber verschiedene Aether anderer Alkoholradicale sind dargestellt. Das Bariumallophanat zersetzt damit Säuren unter Bildung von Kohlendioxid und Harnstoff; diese Zersetzung erklärt sich leicht aus der Constitution der Allophansäure, welche in sehr naher Beziehung zu dem unter Harnstoff beschriebenen Biuret steht, indem letzteres das Amid dieser Säure ist:





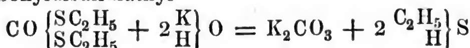
Aethylsufocyanat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}S$. Der Aethyläther der Sulfocyansäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche lauchartig riecht und bei 146° siedet. Diese Verbindung wird erhalten durch Destillation eines Gemenges von Kaliumsulfocyanat und Kaliumäthylsulfat. Wird dieser Aether mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, so tritt unter starker Erhitzung eine reichliche Entwicklung von Kohlendioxid ein, und es bildet sich eine flüchtige, wasserhelle Flüssigkeit, die stark nach Knoblauch riecht und die Zusammensetzung und den Siedepunkt des oben beschriebenen Aethylxanthogenats besitzt. Beide Körper sind aber nicht identisch, denn während der letztere Aether mit einer weingeistigen Kalilauge in Kaliumäthylsulfocarbonat und Aethylhydrosulfid zerfällt, zerlegt sich die aus dem Sulfocyanat erhaltene Verbindung, welche **Carbonyldisulfdiäthyl** genannt wird, in Kaliumcarbonat und Aethylhydrosulfid. Die Ursache der Isomerie wird durch die folgenden Zersetzungsgleichungen verdeutlicht:

Aethylxanthogenat oder
Aethyldisulfocarbonat



$$CS\left\{\begin{matrix}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = CS\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$$

Carbonyldisulfdiäthyl



$$CO\left\{\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = K_2CO_3 + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$$

Das mit dem Aethylsulfocyanat isomere Aethylsenföl wird aus Aethylamin genau auf dieselbe Weise erhalten wie das Methylsenföl aus Methylamin; es ist eine stechend riechende und zu Thränen reizende Flüssigkeit, die auf die Haut gebracht brennenden Schmerz und starke Röthung erzeugt.

Amine des Aethyls.

Die verschiedenen Amine des Aethyls stellt man aus Aethyljodid oder Chlorid in derselben Weise dar, wie die entsprechenden Methylverbindungen. Um kleinere Mengen zu erhalten, erhitzt man Aethyljodid mit Weingeist und concentrirter Ammoniaklösung einige Stunden auf 100° in zugeschmolzenen Röhren. Um sie in grösseren Mengen zu gewinnen, verwendet man das bei der Fabrikation von Chloral als Nebenproduct erhaltene rohe Aethylchlorid, welches man mit einer starken Lösung von Ammoniak in Alkohol in geschlossenen Gefässen, am besten Digestoren, von Schmiedeisen auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct wird durch Filtriren von dem gebildeten Salmiak getrennt, der Alkohol durch Destillation entfernt und der Rückstand auf dem Wasserbade verdampft. Die zurückbleibenden Chlorhydrate der verschiedenen Basen werden durch Natronlauge zersetzt und das sich als leichte Schicht ausscheidende Gemenge des Mon-, Di- und Triamins genau in derselben Weise in seine Bestandtheile zerlegt, wie bei den Methylbasen; denn obgleich die Siedepunkte der drei Amine sehr weit von einander entfernt sind, lassen sie sich eigenthümlicher Weise nicht durch fractionirte Destillation von einander trennen.

Das Aethylamin, $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$, siedet bei 18·7°, ist dünnflüssig, brennbar, hat das specif. Gewicht 0·696 bei 0° und riecht dem Ammoniak sehr ähnlich. Es ist mit Wasser mischbar, und eine stärkere Base als Ammoniak, von dem es sich in seinen Reactionen hauptsächlich dadurch unterscheidet, dass es gefälltes Aluminiumhydroxid, wenn im Ueberschusse zugesetzt, wieder auflöst. Das Hydrochlorat oder Aethylammoniumchlorid, $N(C_2H_5)H_3Cl$, krystallisirt in Blättern, ist zerfliesslich und in absolutem Alkohol löslich; das Sulfat ist nicht krystallisirbar und sehr löslich in Alkohol und Wasser.

Leitet man Chlor in eine wässerige Aethylaminlösung, so scheidet sich eine gelbe, schwere Flüssigkeit, das Dichloräthylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, aus, welche durchdringend riecht und bei 91⁰ siedet; durch Alkalien wird dasselbe zersetzt, wobei Essigsäure entsteht:



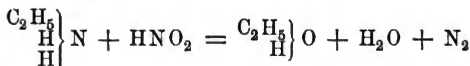
$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CCl_2.NH_2\end{matrix} + 3\,KOH = \begin{matrix}CH_3\\|\\CO.OK\end{matrix} + 2\,KCl + NH_3 + H_2O$$

Leitet man Kohlendioxid in Aethylamin, so bildet sich eine weisse Masse. Diese Verbindung entspricht dem ganz analog erhaltenen Ammoniumcarbamat (vergl. dieses):



$$CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\ONH_4\end{matrix}\right. \qquad CO\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right.\\O.N(C_2H_5)H_3\end{matrix}\right.$$

Versetzt man die Lösung von Aethylamin-Hydrochlorat mit einer Silbernitritlösung, so scheidet sich Silberchlorid aus, indem sich Aethylammoniumnitrit bildet, welches beim Erhitzen der Lösung in Stickstoffalkohol und Wasser zerfällt, ganz so wie Ammoniumnitrit unter gleichen Umständen sich in Stickstoff und Wasser zerlegt:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + HNO_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + H_2O + N_2$$

Das Aethylamin bildet sich ferner, wenn man Aethylcarbonylamin mit Kalilauge erhitzt (vergl. oben), und es wurde durch diese Reaction entdeckt; ferner entsteht es, wenn man Aethylnitrat mit einer weingeistigen Ammoniaklösung erwärmt, sowie auch durch Einwirkung von nascentem Wasserstoff auf Acetonitril. Auch unter den flüchtigen Basen, die bei der trocknen Destillation thierischer Substanzen sich bilden, tritt Aethylamin auf.

Diäthylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, siedet bei 57⁰, riecht ammoniakalisch und löst sich leicht in Wasser. Destillirt man das Hydrochlorat mit einer concentrirten Lösung von Kaliumnitrit, so bildet sich Nitrosodiäthylin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\NO\end{matrix}\right\}N$, eine bei 177⁰ siedende

Flüssigkeit, welche durch Salzsäure, unter Entweichen von Stickoxid, wieder in Diäthylaminhydrochlorat verwandelt wird.

Triäthylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$, siedet bei 89° und ist eine farblose, leichte Flüssigkeit, die stark alkalisch ist und sich in Wasser wenig löst. Das Hydrochlorat bildet mit Kaliumnitrit ebenfalls Nitrosodiäthylin nebst Alkohol.

Mischt man Triäthylamin mit Aethyljodid und erhitzt gelinde, so vereinigen sie sich unter ziemlich heftiger Reaction zu Tetrathylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, welches leicht in Wasser löslich ist und durch Umkrystallisiren in grossen Krystallen erhalten wird. Von Alkalien wird dieses Jodid nicht angegriffen. Frisch gefälltes Silberoxid erzeugt daraus das Hydroxid, $\left.\begin{matrix}N(C_2H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}O$, das bitter und stark ätzend schmeckt und beim Verdunsten der Lösung im luftleeren Raume als krystallinische, an der Luft zerfliessliche Masse erhalten wird. In seinen Reactionen verhält es sich ganz wie Kalilauge, löst aber das gefällte Chromhydroxid nicht wieder auf; es greift die Haut an, verseift Fette u. s. w. Wird die trockne Verbindung erhitzt, so zersetzt sie sich in Wasser, Aethylen und Triäthylamin. Die Teträthylammoniumsalze sind krystallisirbar und meist in Wasser löslich; setzt man Platinchlorid zu einer Lösung des Chlorides, so bildet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag von $2[N(C_2H_5)_4Cl] + PtCl_4$.

Aethylirte Harnstoffe.

Im Carbamid können ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten werden; solche zusammengesetzte Harnstoffe entstehen, in einer ganz analogen Weise, wie der gewöhnliche Harnstoff sich aus Cyansäure und Ammoniak bildet, wenn Aminbasen auf Cyansäure oder auf Ammoniak und Aminbasen auf Carbonylamine (sogenannte Cyansäureäther) einwirken.

Aethylcarbamid, $CO\left\{\begin{matrix}NH.C_2H_5\\NH_2\end{matrix}\right.$, bildet sich, wenn man Aethylcarbonylamin mit Ammoniak zusammenbringt, oder wenn man mit Cyansäure auf Aethylamin einwirkt. Es ist

ein fester Körper, der leicht in Wasser löslich ist und grosse prismatische Krystalle bildet. Mit Säuren verbindet er sich wie der gewöhnliche Harnstoff zu Salzen; dies Nitrat ist leicht löslich.

Diäthylcarbamid. Man kennt zwei isomere Diäthylharnstoffe; der eine, mit der Formel $CO\left\{\begin{matrix}NH.C_2H_5\\NH.C_2H_5\end{matrix}\right.$, entsteht bei der Einwirkung von Aethylcarbonylamin auf Aethylamin; er krystallisirt in grossen Prismen, schmilzt bei 107° und siedet ohne Zersetzung bei 263°. Mit Kalilauge gekocht, zersetzt er sich unter Bildung von Aethylamin und Kaliumcarbonat. Kommt Cyansäure mit Diäthylamin zusammen, so bildet sich die Verbindung $CO\left\{\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\NH_2\end{matrix}\right.$; dieser Diäthylharnstoff zersetzt sich mit Kalilauge in Diäthylamin, Ammoniak und Kaliumcarbonat.

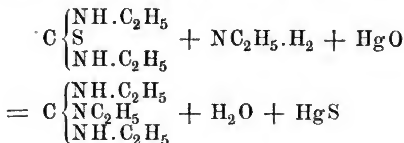
Triäthylcarbamid, $CO\left\{\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\NH.C_2H_5\end{matrix}\right.$, ist ein fester krystallinischer Körper, der bei 63° schmilzt und bei 223° siedet; löslich in Wasser.

Auf Triamine wirken weder Cyansäure noch Carbonylamine ein; man kennt keine zusammengesetzte Harnstoffe, in welchen aller Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt ist.

Aethylirte Sulfocarbamide werden in ganz entsprechender Weise aus den sogenannten Senfölen oder Sulfocarbonylaminen erhalten; Ammoniak mit Aethylsenföl giebt Aethylsulfoharnstoff, $CS\left\{\begin{matrix}NH.C_2H_5\\NH_2\end{matrix}\right.$, der weisse Krystalle bildet, welche bei 106° schmelzen. Aus Aethylsenföl und Aethylamin erhält man den Diäthylsulfoharnstoff, $CS\left\{\begin{matrix}NH.C_2H_5\\NH.C_2H_5\end{matrix}\right.$, ebenfalls ein fester krystallinischer Körper, der leicht in Wasser löslich ist; kocht man diese Lösung mit Quecksilberoxid, so entsteht Quecksilbersulfid und der oben beschriebene Diäthylharnstoff, den man aus Aethylcarbonylamin und Aethylamin erhält. Kocht man ihn dagegen in weingeistiger Lösung mit Aethylamin und Quecksilberoxid, so erhält man eine stark alkalische Lösung, welche aus der Luft begierig Kohlendioxid anzieht und zu einer krystallinischen Masse erstarrt; diese Lösung enthält Triäthylguanidin, $C\left\{\begin{matrix}NH.C_2H_5\\NC_2H_5\\NH.C_2H_5\end{matrix}\right.$, das eine ebenso



kräftige Base ist, wie das gewöhnliche Guanidin und wie dieses gut krystallisirende Salze bildet; dieses substituirte Guanidin bildet sich nach nachstehender Gleichung:

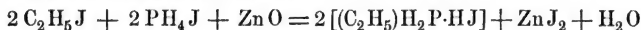


$$C\begin{cases}NH.C_2H_5\\S\\NH.C_2H_5\end{cases} + NC_2H_5.H_2 + HgO$$

$$= C\begin{cases}NH.C_2H_5\\NC_2H_5\\NH.C_2H_5\end{cases} + H_2O + HgS$$

Phosphorbasen des Aethyls.

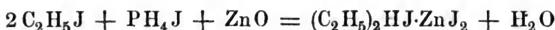
Aethylphosphin, $P\begin{cases}C_2H_5\\H\\H\end{cases}$. Das jodwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht, wenn man Aethyljodid, Phosphoniumjodid und Zinkoxid 6 bis 8 Stunden lang auf eine 150° nicht übersteigende Temperatur erhitzt:



$$2\,C_2H_5J + 2\,PH_4J + ZnO = 2\,[(C_2H_5)H_2P \cdot HJ] + ZnJ_2 + H_2O$$

Das so erhaltene Jodhydrat zerfällt mit Wasser in Jodwasserstoff und die freie Base, eine farblose Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, leichter wie Wasser, bei 25° siedend, ohne alle Wirkung auf Pflanzenfarben. Der Geruch ist wahrhaft bewältigend und erinnert lebhaft an die Carbylamine; der Dampf erzeugt ebenfalls, wie der der letzteren, einen intensiv bitteren Geschmack auf der Zunge und bis tief in den Schlund. In Berührung mit Chlor, Brom oder rauchender Salpetersäure entzündet es sich. Die Dämpfe des Aethylphosphins bleichen Kork, wie Chlor und Kautschuk wird davon durchscheinend und verliert seine Elasticität. Mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff vereinigt es sich zu flüssigen Verbindungen und mit concentrirter Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure zu Salzen. Das Chlorhydrat bildet mit Platinchlorid ein in prächtig, carmoisinrothen Nadeln anschliessendes Doppelsalz. Das Jodhydrat bildet grosse vierseitige Tafeln, die so dünn sind, dass sie in den prachtvollsten Regenbogenfarben spielen.

Diäthylphosphin, $P\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{cases}$, entsteht ebenfalls bei der obigen Reaction und bleibt auf Zusatz von Wasser in Verbindung mit Zinkjodid zurück:



$$2\,C_2H_5J + PH_4J + ZnO = (C_2H_5)_2HJ\cdot ZnJ_2 + H_2O$$

Die so erhaltene Verbindung wird durch Alkalien zersetzt; man erhält die freie Base als farblose, neutrale, auf Wasser schwimmende und stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 85° siedet. Ihr Geruch ist penetrant und haftend, aber ganz verschieden von dem des Aethylphosphins. Sie absorbirt Sauerstoff mit so grosser Begierde, dass Entzündung eintreten kann. Mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff vereinigt es sich ebenfalls zu flüssigen Verbindungen und mit Säuren bildet es Salze, die mit Ausnahme des Jodhydrates, schwierig krystallisiren.

Triäthylphosphin, $P\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$. Das jodwasserstoffsaure Salz dieser Verbindung bildet sich, wenn man absoluten Alkohol mit Jodphosphonium in zugeschmolzenen Glasröhren mehrere Stunden lang auf 160° erhitzt:

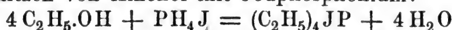


$$3\,C_2H_5OH + JH_4J = (C_2H_5)_3JHJ + 3\,H_2O$$

Ferner entsteht Triäthylphosphin durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Phosphortrichlorid. Um es nach dieser Methode darzustellen, bringt man eine Lösung von Zinkäthyl und Aether in einen mit Kohlendioxid gefüllten Kolben und lässt dazu langsam Phosphortrichlorid eintropfen; unter heftiger Einwirkung bilden sich Zinkchlorid und Triäthylphosphin, welches man dadurch isolirt, dass man festes Aetzkali zusetzt und Wasser zufliessen lässt, wobei so viel Wärme durch die stattfindende Reaction entwickelt wird, dass die Phosphorbase überdestillirt. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die auf Wasser schwimmt und darin unlöslich ist; sie siedet bei 127·5°, riecht im concentrirten Zustande höchst durchdringend und betäubend, im verdünnten aber sehr angenehm wie Hyacinthen. Der Luft ausgesetzt absorbirt es Sauerstoff und verwandelt sich in Triäthylphosphinoxid, $PO(C_2H_5)_3$, welches in Nadeln krystallisirt und bei 240° siedet; dabei erhitzt es sich so stark, dass häufig Entzündung eintritt. Mit Säuren verbindet sich das Triäthylphosphin langsam; die Salze krystallisiren meistens schlecht; aus der Lösung des Hydrochlorats fällt Platinchlorid das krystallinische Doppelsalz $2[P(C_2H_5)_3HCl] + PtCl_4$. Auch mit Schwefel vereinigt es sich leicht zu Triäthylphosphinsulfid, $PS(C_2H_5)_3$, welches aus Wasser in langen, weissen Nadeln krystallisirt, die bei 94° schmelzen.

Höchst charakteristisch für Triäthylphosphin ist, dass es sich mit Kohlendisulfid unter Erhitzung vereinigt zu der Verbindung $P(C_2H_5)_3CS_2$, welche prachtvolle, rothe Krystalle bildet, die in Wasser unlöslich sind. Dieses Verhalten benutzt man, um kleine Mengen von Kohlendisulfid, namentlich im Leuchtgas, nachzuweisen.

Mit Aethyljodid verbindet sich das Triäthylphosphin unter Erhitzung zu Teträthylphosphoniumjodid, $P(C_2H_5)_4J$. Dieselbe Verbindung entsteht auch neben Triäthylphosphin beim Erhitzen von Alkohol mit Jodphosphonium:



$$4\,C_2H_5.OH + PH_4J = (C_2H_5)_4JP + 4\,H_2O$$

Sie bildet weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die von Kalilauge nicht verändert werden; feuchtes Silberoxid verwandelt sie in das Hydroxid, eine krystallinische weisse Masse, die stark alkalisch ist und begierig aus der Luft Kohlendioxid anzieht; die Salze sind leicht löslich und krystallinisch. Beim Erhitzen zerfällt das Hydroxid in Triäthylphosphinoxid und Aethan.

Arsenbasen des Aethyls.

Auf Arsennatrium, $AsNa_3$, wirkt Aethyljodid heftig ein unter Bildung von Arsendiäthyl oder Aethylkakodyl, $As_2(C_2H_5)_4$, und Triäthylarsin, $As(C_2H_5)_3$, welche man durch Destillation in mit Kohlendioxid gefüllten Apparaten trennen kann, wobei das Triäthylarsin zuerst übergeht; es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die höchst widerlich riecht und gegen 140^0 unter Zersetzung siedet. An der Luft raucht es und oxidirt sich, ohne sich zu entzünden. Das Oxid, $AsO(C_2H_5)_3$, ist eine ölige Flüssigkeit. Das Sulfid, das durch Erhitzen der ätherischen Lösung von Triäthylarsin mit Schwefel erhalten wird, bildet grosse, säulenförmige Krystalle. Mit Jodäthyl erhält man Teträthylarsoniumjodid, $As(C_2H_5)_4J$, das mit Silberoxid und Wasser zusammengebracht das Hydroxid giebt, eine weisse, zerfliessliche und stark alkalische Masse.

Das Arsendiäthyl ist eine gelbliche, durchdringend nach Knoblauch riechende Flüssigkeit, welche gegen 190^0 siedet und sich an der Luft von selbst entzündet. Es verbindet sich auch direct mit Schwefel und den Elementen der Chlorgruppe. Löst man es in Alkohol und lässt langsam Luft zutreten, so wird es zu Arsendiäthylsäure oder Aethylkakodylsäure, $\left.\begin{matrix}As(C_2H_5)_2O\\H\end{matrix}\right\}O$, oxidirt, die sauer schmeckt und beim Ver-

dunsten der Lösung in zerfliesslichen Blättchen zurückbleibt. Die Salze dieser Säure sind meist in Wasser löslich und krystallinisch. Arsenmonäthylverbindungen sind bis jetzt nicht bekannt.

Antimonbasen des Aethyls.

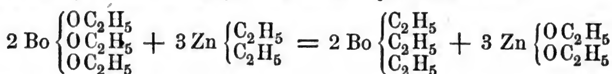
Triäthylstibin, Stibäthyl, $Sb\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$, bildet sich, wenn Aethyljodid mit Antimonkalium in einer Kohlendioxidatmosphäre destillirt wird. Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und bei 158° siedet. Es riecht unangenehm zwiebelartig, entzündet sich an der Luft; bei langsamem Luftzutritt in weingeistiger Lösung verwandelt es sich in das Stibäthyloxid, $SbO(C_2H_5)_3$, eine zähe, in Wasser leicht lösliche Masse, die mit Säuren sich zu Salzen verbindet. Salzsäure fällt aus der Lösung das Chlorid, $Sb(C_2H_5)_3Cl_2$, welches durch die directe Verbindung von Chlor mit Triäthylstibin entsteht; es ist eine farblose, nach Terpentin riechende Flüssigkeit. Das Stibäthyliumjodid, $Sb(C_2H_5)_4J$, bildet grosse, durchsichtige Krystalle und wird durch feuchtes Silberoxid in Stibäthyliumhydroxid verwandelt, eine syrupdicke, stark alkalische Flüssigkeit, die mit Säuren neutrale Salze bildet.

Wismuthbasen des Aethyls.

Triäthylbismuthin, $Bi\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$, wird aus Aethyljodid und Wismuthkalium dargestellt und ist eine schwere, farblose Flüssigkeit, die widerlich riecht und an der Luft raucht und sich entzündet; es zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Triäthylstibin, seine Verbindungen sind aber viel unbeständiger. Aus der alkoholischen Lösung fällt Quecksilberchlorid einen Theil des Aethyls als Quecksilberäthylchlorid, C_2H_5HgCl, und beim Verdampfen der Lösung scheidet sich Wismuthäthylchlorid, $C_2H_5BiCl_2$, in kleinen Krystallen aus.

Bortriäthyl, Triäthylborin, $Bo\begin{cases}C_2H_4\\C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$. Man erhält diese Verbindung, wenn man Aethylborat nach und nach mit

Zinkäthyl mischt, wobei sich viel Wärme entwickelt, und dann destillirt, wobei Boräthyl und Zinkäthylat entstehen:

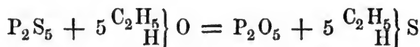


$$2\,Bo\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases} + 3\,Zn\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} = 2\,Bo\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} + 3\,Zn\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$$

Das Boräthyl ist eine farblose Flüssigkeit, siedet bei 95°, riecht durchdringend zu Thränen reizend, entzündet sich von selbst an der Luft und brennt mit grün gefärbter Flamme. Mit concentrirter Salzsäure erhitzt, geht es unter Entweichen von Aethan in Borbiäthylchlorid, $Bo(C_2H_5)_2Cl$, über. Bei langsamer Oxidation verwandelt es sich in $Bo(C_2H_5)_3O_2$, eine bei 125° siedende Flüssigkeit, die durch Wasser zerlegt wird in Alkohol und $Bo(C_2H_5)(OH)_2$, ein fester, weisser, krystallinischer Körper, welcher leicht löslich in Wasser ist und süss schmeckt.

Verbindungen des Aethyls mit Schwefel.

Aethylhydrosulfid, Mercaptan, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$, auch Schwefelalkohol genannt, da man es als Alkohol betrachten kann, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, entsteht, wenn man Kaliumhydrosulfid mit Aethylchlorid, Aethyljodid oder Kaliumäthylsulfat erwärmt. Am besten sättigt man Kalilauge mit Schwefelwasserstoff, setzt eine concentrirte Lösung von Kaliumäthylsulfat zu und destillirt. Auch durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Alkohol lässt sich Mercaptan gewinnen:



$$P_2S_5 + 5\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = P_2O_5 + 5\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$$

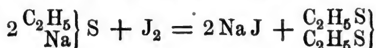
Es ist eine farblose Flüssigkeit, die höchst widerlich, zwiebelartig riecht und bei 36° siedet; es ist kaum in Wasser löslich, sehr entzündlich, brennt mit blauer Flamme. Beim raschen Verdunsten erstarrt ein Theil zu einer blätterigen Krystallmasse. Kalium und Natrium lösen sich unter Entwicklung von Wasserstoff darin auf und beim Verdampfen hinterbleiben krystallinisches Kalium oder Natriummercaptid, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}S$; ähnliche Verbindungen entstehen unter Bildung von Wasser, wenn Metalloxide mit Mercaptan zusammengebracht werden; am leichtesten bildet sich die Quecksilberverbindung (*Mercurio*

aptum), welche unter starker Erhitzung entsteht, wenn man Quecksilberoxid zu Mercaptan bringt; sie hat die Zusammensetzung $Hg\left\{\begin{matrix} SC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix}\right.$, ist in Alkohol löslich und krystallisirt in weissen, silberglänzenden Blättchen. Von trocknem Schwefelwasserstoff wird sie in Quecksilbersulfid und Mercaptan verwandelt; man benutzt sie daher, um aus dem rohen Mercaptan die reine Verbindung abzuscheiden.

Aethylsulfid, $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S$, wird erhalten, wenn man in eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfid, Aethylchlorid einleitet und unter fortgesetztem Durchleiten dieses Gases die Flüssigkeit destillirt. Aus dem Destillat fällt Wasser das Aethylsulfid aus; es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die widerlich lauchartig riecht, leichter als Wasser ist und bei 91^0 siedet. Durch verdünnte Salpetersäure wird es zu Aethylsulfoxid, $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} SO$, oxidirt, einer dicken nicht flüchtigen Flüssigkeit; rauchende Salpetersäure verwandelt es in Diäthylsulfan, $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} SO_2$, welches farblose Krystalle bildet, die bei 70^0 schmelzen, leicht sublimiren und ohne Zersetzung bei 248^0 sieden; es ist löslich in Wasser; setzt man zu dieser Lösung Zink und Schwefelsäure, so wird es wieder zu Aethylsulfid reducirt. Durch langes Behandeln mit Salpetersäure bilden Aethylsulfid und Mercaptan die schon beschriebene Sulfäthylsäure, $C_2H_5SO_3H$.

Mit Aethyljodid vereinigt sich das Aethylsulfin beim Erwärmen leicht zu einer krystallinischen Verbindung, dem Triäthylsulfinjodid, $S(C_2H_5)_3J$, welches in Wasser löslich ist und mit feuchtem Silberoxid sich in Triäthylsulfinhydroxid, $\left.\begin{matrix} S(C_2H_5)_3 \\ H \end{matrix}\right\} O$, verwandelt, eine kräftige Base, die zerfliessliche Krystalle bildet und mit Säuren gut krystallisirende Salze giebt.

Aethylbisulfid, $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S_2$, ist eine widerlich riechende Flüssigkeit, die bei 151^0 siedet; sie entsteht, wenn man Kaliumbisulfid mit Kaliumäthylsulfat destillirt, sowie durch die Einwirkung von Jod auf Natriummercaptid:



$$2\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Na \end{matrix}\right\} S + J_2 = 2NaJ + \left.\begin{matrix} C_2H_5S \\ C_2H_5S \end{matrix}\right\}$$

Selen- und Tellurverbindungen des Aethyls.

Diese Verbindungen entstehen auf dieselbe Weise wie die Sulfide des Aethyls, wenn man statt des Kaliumsulfides das entsprechende Selenid oder Tellurid anwendet.

Selenmercaptan, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}Se$, ist eine furchtbar widerlich riechende, farblose Flüssigkeit, die mit Quecksilberoxid ein weisses Mercaptid bildet.

Selenäthyl, Aethylselenid, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Se$, ist eine ebenfalls höchst widerlich riechende, gelbliche Flüssigkeit, welche durch Salpetersäure in Selenäthyloxid, $(C_2H_5)_2SeO$, verwandelt wird, das basische Eigenschaften hat und mit Säuren krystallisirte Salze bildet. Aus der Lösung des Oxides fällt Salzsäure Selenäthylchlorid, $(C_2H_5)_2SeCl_2$, als ölige Flüssigkeit.

Telluräthyl, Aethyltellurid, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Te$, ist eine rothgelbe, schwere Flüssigkeit von unerträglichem Geruch, die sich in Salpetersäure auflöst; Salzsäure fällt aus dieser Lösung Telluräthylchlorid, $(C_2H_5)_2TeCl_2$, als farbloses Oel, das, mit Silberoxid zusammengebracht, in Telluräthyloxid, $(C_2H_5)_2TeO$, abgeht, der beim Verdunsten der Lösung krystallinisch zurückbleibt und schwach alkalisch reagirt.

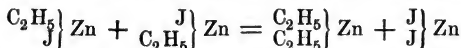
Metallverbindungen des Aethyls.

Zinkäthyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn$. Diese im Vorhergehenden schon öfter erwähnte, wichtige Verbindung bildet sich, wenn Zink auf Aethyljodid bei höherer Temperatur einwirkt. Zur Darstellung verfährt man zweckmässig so, dass man Aethyljodid mit überschüssiger Zinkfeile in einem Kolben im Wasserbade erhitzt. Der Kolben steht in Verbindung mit einer aufsteigenden Kühlröhre, damit das verdampfende Aethyljodid wieder zurücktropft. Mit dem oberen Ende der Kühlröhre ist eine lange, absteigende Röhre verbunden, welche unter Quecksilber

taucht, wodurch erstens verhindert wird, dass Luft in den Apparat eintritt, und zweitens die Reaction unter erhöhtem Drucke schneller vor sich geht. Nach zwei bis drei Stunden ist die Reaction beendigt, was man daran erkennt, dass sich keine Flüssigkeit mehr in der Kühlröhre verdichtet. Man verbindet den Kolben nun mit dem oberen Ende eines Kühlers und erhitzt in einem Oelbade so stark, dass das gebildete Zinkäthyl in eine mit Kohlendioxid gefüllte Vorlage überdestillirt.

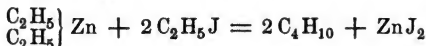
Es ist durchaus nothwendig, dass die angewandten Substanzen und alle Theile des Apparates vollkommen trocken sind.

Wenn Zink auf Aethyljodid einwirkt, so entsteht zuerst die Verbindung $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}\right\} Zn$, ein fester Körper, welcher bei höherer Temperatur sich zu Zinkäthyl und Zinkjodid zersetzt:



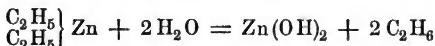
$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}\right\} Zn + \left.\begin{matrix} J \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} Zn = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} Zn + \left.\begin{matrix} J \\ J \end{matrix}\right\} Zn$$

Es ist nothwendig, bei der Darstellung dieser Verbindung das Zink im Ueberschusse anzuwenden, weil, wenn Aethyljodid im Ueberschusse vorhanden ist, letzteres auf Zinkäthyl einwirkt und Butan entsteht:



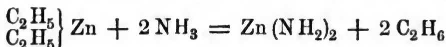
$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} Zn + 2\,C_2H_5J = 2\,C_4H_{10} + ZnJ_2$$

Zinkäthyl ist eine bewegliche, farblose Flüssigkeit, welche eigenthümlich, unangenehm riecht; es siedet bei 118^0 und ist schwerer als Wasser. An die Luft gebracht, entzündet es sich augenblicklich und verbrennt unter Ausstossen weisser Wolken von Zinkoxid. Lässt man Luft langsam zu der ätherischen Lösung treten, so oxidirt es sich zu weissem, festem Zinkäthylat, $(C_2H_5O)_2Zn$; das mit Wasser zusammengebracht Zinkhydroxid und Alkohol bildet. Durch Wasser wird Zinkäthyl heftig zersetzt unter Entweichen von Aethan:



$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} Zn + 2\,H_2O = Zn(OH)_2 + 2\,C_2H_6$$

Durch Einleiten von trocknem Ammoniak in Zinkäthyl entstehen Aethan und Zinkamid, ein weisser, fester Körper:

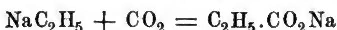


$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} Zn + 2\,NH_3 = Zn(NH_2)_2 + 2\,C_2H_6$$

Wie man sieht, zeichnet sich das Zinkäthyl dadurch aus, dass

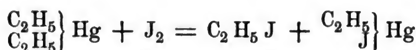
es mit anderen Verbindungen sehr leicht doppelte Zersetzungen eingeht; es wird daher vielfach benutzt, um die Gruppe Aethyl in andere Verbindungen einzuführen; Beispiele der Art sind im Vorhergehenden schon mehrere erwähnt; andere werden später noch aufgeführt werden.

Natrium und Kalium lösen sich in Zinkäthyl und es bildet sich eine krystallinische Verbindung, $Zn(C_2H_5)_2 + NaC_2H_5$, aus der sich das Natrium- (oder Kalium-) Aethyl nicht abscheiden lässt; leitet man Kohlendioxid dazu, so bildet sich unter starker Erwärmung Natriumpropionat:



$$NaC_2H_5 + CO_2 = C_2H_5.CO_2Na$$

Quecksilberäthyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Hg$, wird aus Aethyljodid, Natriumamalgam und Essigäther auf dieselbe Weise erhalten, wie das Quecksilbermethyl. Es ist eine schwere, farblose Flüssigkeit, die bei 159⁰ siedet, unangenehm riecht und sehr giftig ist; es oxidirt sich nicht an der Luft. Erhitzt man es mit Zink auf 100⁰, so bildet sich Zinkäthyl; mit Aluminium giebt es in derselben Weise Aluminiumäthyl, $Al(C_2H_5)_3$, eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die sich in dünner Schicht von selbst entzündet. Bringt man Quecksilberäthyl mit einer weingeistigen Jodlösung zusammen, so erhält man farblose, silberglänzende Blättchen, Quecksilberäthyljodid, C_2H_5HgJ:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Hg + J_2 = C_2H_5J + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}Hg$$

Bringt man Quecksilberäthyl mit einer Lösung von Quecksilberchlorid in Weingeist zusammen, so erhält man Quecksilberäthylchlorid, C_2H_5HgCl, welches durch feuchtes Silberoxid in das Hydroxid, $\left.\begin{matrix}C_2H_5Hg\\H\end{matrix}\right\}O$, verwandelt wird, einer farblosen, in Wasser löslichen Flüssigkeit, welche stark alkalisch und ätzend ist und mit Säuren Salze bildet.

Bringt man Schwefelsäure zu Quecksilberäthyl, so entweicht reines Aethan und man erhält das Quecksilberäthylsulfat, $(C_2H_5Hg)_2SO_4$, welches aus Weingeist in grossen, farblosen Blättern krystallisirt.

Siliciumäthyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_6\end{matrix}\right\}Si$, wird erhalten durch Einwirkung

von Zinkäthyl auf Siliciumchlorid. Farblose Flüssigkeit, die selbst von Salpetersäure nicht angegriffen wird; es siedet bei 150°. Chlor wirkt substituirend darauf ein; als erstes Product erhält man das einfach gechlorte Siliciumäthyl, eine bei 187° siedende Flüssigkeit. Diese Verbindung verhält sich wie das Chlorid eines einwerthigen Radicals; mit Kaliumacetat erhitzt, bildet es ein Acetat, das mit weingeistiger Kalilösung behandelt eine alkoholartige Flüssigkeit giebt, die nach Campher riecht. Hiernach kann man das Siliciumäthyl betrachten als einen Kohlenwasserstoff, C_9H_{20}, in welchem ein Atom Kohlenstoff durch Silicium ersetzt ist; wird ein Atom Wasserstoff substituirt, so erhält man Verbindungen des Radicals Siliconony l, SiC_8H_{19}:

		Siedepunkt
Nonylwasserstoff	C_9H_{20}	137°
Nonylchlorid	$C_9H_{19}Cl$	196°
Nonylacetat	$\left.\begin{matrix} C_9H_{19} \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O$	210°
Nonylalkohol	$\left.\begin{matrix} C_9H_{19} \\ H \end{matrix}\right\} O$	—
Siliciumäthyl	SiC_8H_{20}	150°
Siliconylchlorid	$SiC_8H_{19}Cl$	187°
Siliconylacetat	$\left.\begin{matrix} SiC_8H_{19} \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O$	211°
Siliconylalkohol	$\left.\begin{matrix} SiC_8H_{19} \\ H \end{matrix}\right\} O$	190°

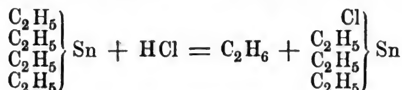
Verbindungen des Aethyls mit Zinn.

Zinndiäthyl, $\left.\begin{matrix} (C_2H_5)_2Sn \\ (C_2H_5)_2Sn \end{matrix}\right\}$, entsteht neben Zinntriäthyl, wenn man eine Legirung von Zinn und Natrium mit Aethyljodid erwärmt. Es ist ein farbloses, dickes Oel, das leicht in Weingeist löslich ist und sich beim Erhitzen in Zinn und Zinnteträthyl zersetzt. Es ist ein zweiwerthiges Radical, das aus der Luft Sauerstoff absorbirt und sich in das Oxid, $(C_2H_5)_2SnO$, verwandelt, ein amorphes, weisses Pulver, das mit Säuren Salze bildet. Mit den Elementen der Chlorgruppe verbindet sich das Zinndiäthyl augenblicklich zu festen Verbindungen,

die schön krystallisiren und in Weingeist und Wasser löslich sind; ätzende Alkalien fällen daraus das Oxid.

Zinntriäthyl, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3Sn\\(C_2H_5)_3Sn\end{matrix}\right\}$, ist eine dünne Flüssigkeit, die in Alkohol unlöslich ist und sich daher leicht vom Zinndiäthyl trennen lässt; es ist nicht unzersetzt flüchtig. Mit Sauerstoff bildet es leicht ein festes Oxid, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3Sn\\(C_2H_5)_3Sn\end{matrix}\right\}O$, das sehr durchdringend riecht und das destillirt werden kann. Mit Säuren bildet es Salze. Das Chlorid, $(C_2H_5)_3SnCl$, ist eine sehr stechend riechende Flüssigkeit, die bei 210^0 siedet.

Zinnteträthyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Sn$, bildet sich, wenn Zinnäthyl auf Zinntetrachlorid, oder die oben beschriebenen Chloride $(C_2H_5)_3SnCl$, und $(C_2H_5)_2SnCl_2$, einwirkt, sowie beim Erhitzen von Zinndiäthyl. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die schwach ätherisch riecht und ohne Zersetzung bei 181^0 siedet. Es absorbirt nicht Sauerstoff aus der Luft, ist aber leicht entzündlich und brennt mit stark leuchtender Flamme. Jod bildet damit Aethyljodid und Zinnteträthyljodid; mit rauchender Salzsäure erhitzt, entweicht Aethan und es entsteht Zinntriäthylchlorid:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Sn + HCl = C_2H_6 + \left.\begin{matrix}Cl\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Sn$$

Verbindungen des Aethyls mit Blei.

Bleiteträthyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Pb$, entsteht neben Bleitriäthyl, wenn man Zinkäthyl mit Bleichlorid zusammenbringt; es ist eine farblose, schwere Flüssigkeit, die bei 200^0 siedet, nicht an der Luft raucht, leicht entzündlich ist und mit gelber, grüngesäumter Flamme verbrennt. Salzsäure zerlegt es auf dieselbe Weise, wie das Zinnteträthyl; man erhält Bleitriäthylchlorid, $(C_2H_5)_3PbCl$, das in langen Nadeln krystallisirt und heftig

senfartig riecht. Bleitriäthyl, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3Pb\\(C_2H_5)_3Pb\end{matrix}\right\}$, ist eine dünne Flüssigkeit, nicht ohne Zersetzung flüchtig, die man erhält, wenn man eine Legirung von Blei und Natrium, Na_3Pb, mit Aethyljodid zusammenbringt und nach dem Erkalten die Masse mit Aether auszieht. Es raucht nicht an der Luft, absorbirt aber Sauerstoff und verwandelt sich in weisses Oxid, das basische Eigenschaften hat und krystallisirte Salze bildet.

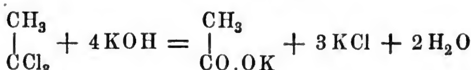
Aethan und dessen Substitutionsproducte.

Das Aethan, C_2H_6, ist ein farbloses Gas, welches, wie schon früher erwähnt, auf mannigfaltige Weise entstehen kann. Im reinen Zustande erhält man es bei der Elektrolyse des Kaliumacetats; von dem dabei auftretenden Kohlendioxid und geringeren Mengen von anderen dabei auftretenden Verbindungen befreit man es, indem man das Gas mit Kalilauge und rauchender Schwefelsäure wäscht; ferner wird reines Aethan erhalten, wenn man Zink und Methyljodid zusammen auf 150^0 erhitzt; oder wenn man Zinkäthyl durch Wasser oder Quecksilberäthyl durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt.

Setzt man Aethan mit dem gleichen Raumtheil von Chlor gemischt dem Tageslichte aus, so entstehen Aethylchlorid, C_2H_5, und Bichloräthan, $C_2H_4Cl_2$, oder Aethylidenchlorid, welches bei 58^0 siedet und isomer mit Aethylenchlorid ist. Bei weiterer Einwirkung von Chlor auf Aethan erhält man die folgenden Producte, die natürlich auch entstehen, wenn Chlor auf Aethylchlorid einwirkt:

	Siedepunkt
C_2H_5Cl	$12{\cdot}5^0$
$C_2H_4Cl_2$	58^0
$C_2H_3Cl_3$	75^0
$C_2H_2Cl_4$	102^0
$C_2H\ Cl_5$	150^0
C_2Cl_6	180^0

Von diesen wird das Bichloräthan später unter den Verbindungen zweiwerthiger Radicale beschrieben werden. Das Trichloräthan, $C_2H_3Cl_3$, giebt mit weingeistiger Kalilösung erwärmt, Kaliumacetat:



$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CCl_3\end{matrix} + 4KOH = \begin{matrix}CH_3\\|\\CO.OK\end{matrix} + 3KCl + 2H_2O$$

Das Hexachloräthan, C_2Cl_6, oder der anderthalb Chlorkohlenstoff bildet farblose Krystalle, die stark nach Campher riechen.

Der sogenannte *Aether anaestheticus* ist ein Gemisch solcher zwischen 110° und 130° siedenden Substitutionsproducte des Aethylchlorids und besteht der Hauptsache nach aus Tetrachloräthan und Pentachloräthan.

Acetylverbindungen.

Acetaldehyd, C_2H_4O, gewöhnlich kurzweg Aldehyd genannt (*Alcohol dehydrogenatum*), entsteht bei der Einwirkung von Oxidationsmitteln, wie Braunstein und Schwefelsäure, Chromsäure oder Platinmohr in Gegenwart von Sauerstoff auf Alkohol; ferner bildet er sich, wenn Alkohol oder Aether bei ungenügendem Luftzutritt verbrennen, sowie wenn man ein Gemenge von Calciumformiat und Acetat erhitzt:



$$\left.\begin{matrix}COH\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CO.CH_3\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CO.CH_3\\H\end{matrix}\right\} + H_2O + CO_2$$

In grosser Menge findet sich Aldehyd in dem bei der Spiritusfabrikation erhaltenen sogenannten Vorlauf.

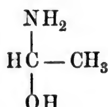
Um Aldehyd darzustellen, bringt man 3 Theile in kleine Stückchen zerschlagenes Kaliumbichromat in ein mit Eis und Kochsalz abgekühltes Destillationsgefäss und giesst dazu ein ebenfalls gut gekühltes Gemisch von 2 Theilen Weingeist, 4 Theilen Schwefelsäure und 12 Theilen Wasser. So wie man dann das Gefäss aus der Kältemischung entfernt, tritt eine heftige Reaction ein und die Flüssigkeit kommt ins Sieden; man leitet die Dämpfe durch ein aufsteigendes Kühlrohr, das auf ungefähr 50° erwärmt ist und wo sich Alkohol, Wasser und andere bei der Reaction sich bildende Körper verdichten, während der Aldehyddampf in wasserfreiem Aether absorbirt wird. Man leitet dann in diese ätherische Lösung trocknes Ammoniakgas ein, welches sich mit dem Aldehyd zu einem weissen krystallinischen Körper, dem Aldehydammoniak, vereinigt. Die ausgeschiedene Krystallmasse liefert bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure reinen Aldehyd, den man durch Rectification über Cal-

ciumchlorid wasserfrei erhält. Der Aldehyd ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, die bei 21⁰ siedet und stark erstickend riecht. Er ist leicht löslich in Wasser; mit Kalilauge erwärmt, verwandelt er sich in ein zähes, braunes Harz. Setzt man zu Aldehyd etwas Ammoniak und eine Lösung von Silbernitrat und erwärmt, so scheidet sich Silber als glänzender Metallspiegel aus:



$$C_2H_4O + Ag_2O = C_2H_4O_2 + Ag_2$$

Mit Ammoniak bildet er eine krystallisirte Verbindung, die eigenthümlich nach Mäusen riecht. Die Constitution dieser Verbindung, die durch Säuren wieder in Aldehyd übergeführt wird, ist folgende:



Das Aldehydammoniak zersetzt sich im feuchten Zustande und zerfliesst zu einem braunen Syrup; es entsteht dabei eine basische Verbindung, das Aldehydin oder Hydracetamid, $C_6H_{12}N_2$:



$$3\,C_2H_4O.NH_3 = C_6H_{12}N_2 + 3\,H_2O + NH_3$$

Das Aldehydin ist eine amorphe Masse, leicht in Wasser löslich und reagirt alkalisch; mit Säuren vereinigt es sich zu amorphen Salzen. Seine wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Bildung von Oxytrialdin, $C_6H_{11}NO$, und Ammoniak. Das Oxytrialdin ist ebenfalls eine Base und hat grosse Aehnlichkeit mit dem Aldehydin. Erhitzt man Aldehydammoniak mit Weingeist, so entstehen die Basen Oxytetraldin, $C_8H_{13}NO$, und Oxypentaldin, $C_{10}H_{15}NO$.

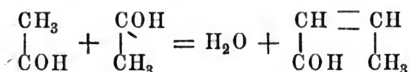
Mit den sauren Sulfiten der Alkalimetalle verbindet sich der Aldehyd zu krystallisirten, in Wasser nicht sehr löslichen Verbindungen, schüttelt man daher Aldehyd mit einer Lösung von Natriumbisulfit, so gesteht das Ganze zu einem Brei von Krystallen von C_2H_4O,SO_3NaH, die durch Alkalien und Säuren unter Abscheidung von Aldehyd zerlegt werden. Mit wasserfreier Blausäure verbindet sich der Aldehyd zu einer farblosen Flüssigkeit, C_2H_4O,CNH, welche unter theilweiser Zersetzung bei 180⁰ siedet. Concentrirte Salzsäure erzeugt aus dieser Verbindung Salmiak und Milchsäure (vergl. daselbst). Bringt man Aldehyd mit Wasser und Natriumamalgam zusammen, so geht er wieder in Alkohol über. Phosphorpentachlorid wirkt heftig auf Aldehyd ein und es entstehen Phos-

phoroxychlorid und Aethylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, das identisch mit dem oben erwähnten Bichloräthan ist.

Sehr viele Substanzen, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Schwefeldioxid, Carbonylchlorid u. s. w., haben, selbst wenn nur spurweise vorhanden, die Eigenschaft den Aldehyd unter Erwärmung in polymeren Paraldehyd, $C_6H_{12}O_3$, zu verwandeln. Es ist dies eine farblose Flüssigkeit, die bei 124° siedet und beim Abkühlen zu Krystallen erstarrt, die bei 10·5° schmelzen. Destillirt man den Paraldehyd mit obigen Substanzen, so geht er wieder in Aldehyd über.

Eine andere polymere Modification, der Metaldehyd, dessen Moleculargrösse nicht bekannt ist, entsteht ebenfalls unter dem Einfluss der erwähnten Körper, aber nur bei einer Temperatur unter 0°. Er bildet farblose Nadeln oder Prismen, die beim raschen Erhitzen sublimiren. Nimmt man das Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren vor, so verwandelt er sich bei gegen 115° nach einigen Stunden vollständig wieder in gewöhnlichen Aldehyd.

Wird Aldehyd mit verschiedenen Salzlösungen, am besten Zinkchloridlösung erwärmt, so verwandelt er sich unter Abgabe von Wasser in Crotonaldehyd, C_4H_6O:



Der Crotonaldehyd gehört zu einer Reihe von wasserstoffärmeren Verbindungen, welche später beschrieben werden.

Essigsäure, $C_2H_4O_2$.

Verdünnte Essigsäure oder Essig ist die am längsten bekannte Säure. Die verschiedenen Bildungsweisen der Essigsäure sind schon im Vorhergehenden ausführlich besprochen worden. Im Grossen gewinnt man die Essigsäure entweder durch Oxydation von Alkohol oder durch trockne Destillation von Holz. Reiner Alkohol wird für sich an der Luft, auch wenn er mit Wasser verdünnt ist, nicht oxydirt; aber in Berührung mit Platinschwarz verwandelt er sich zuerst in Aldehyd und dann in Essigsäure. Derselbe Vorgang findet statt, wenn verdünnter Alkohol gewisse stickstoffhaltige Substanzen enthält; Wein und Bier, in welchen solche Körper vorhanden

sind, werden daher der Luft ausgesetzt, sehr bald sauer. Dabei tritt eine eigenthümliche, niedere Pflanzenbildung (*Mycoderma aceti*) auf, welche die Aufnahme des Sauerstoffs aus der Luft vermittelt.

Um Essig fabrikmässig darzustellen, benutzt man Wein, Bierwürze oder mit Wasser verdünnten Weingeist, welche mit etwas Essig und Hefe versetzt, in lose verschlossenen Fässern einer Temperatur von 24⁰ bis 27⁰ ausgesetzt werden. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man die weingeisthaltige Flüssigkeit langsam über mit Essig getränkte Buchenholzspäne, mit welchen aufrechtstehende Fässer gefüllt sind, fliessen lässt. Die Flüssigkeit bietet so der Luft eine grosse Oberfläche dar und die Oxidation geht viel rascher von statten.

In der Natur kommt die Essigsäure in Form zusammengesetzter Aether oder essigsauren Salzen in einigen Pflanzen vor; auch in thierischen Flüssigkeiten ist sie aufgefunden worden.

Der bei Destillation des Holzes gewonnene Holzessig ist verdünnte Essigsäure, vermischt mit empyreumatischen Substanzen. Um daraus die im Handel vorkommende stärkere Essigsäure zu gewinnen, sättigt man mit Kalk, dampft die Lösung zur Trockne ein und zerstört die Beimischungen, indem man das Calciumsalz gelinde röstet. Man destillirt dann mit Salzsäure.

Um reine Essigsäure darzustellen, destillirt man fünf Theile geschmolzenes, reines Natriumacetat mit sechs Theilen concentrirter Schwefelsäure. Sie ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 118⁰ siedet und bei starkem Abkühlen zu weissen Krystallblättern erstarrt (Eisessig), welche bei + 17⁰ schmelzen. Sie riecht stechend sauer, ist sehr ätzend und zerstört die Haut. Mit Wasser ist sie in jedem Verhältnisse mischbar; verschiedene ätherische Oele und Kohlenwasserstoffe sind in concentrirter Essigsäure löslich. Sie hat bei 15⁰ das specif. Gewicht 1·0553; mit Wasser gemischt, tritt anfänglich Verdichtung ein, bis sie 20⁰ bis 23⁰ Wasser enthält; solche Säure hat das specif. Gewicht 1·0748; bei weiterem Zusatz nimmt dann das specif. Gewicht wieder ab, so dass 43procent. Essigsäure ein gleiches specif. Gewicht, wie die wasserfreie hat.

Acetate. Das Kaliumacetat, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O$, erhält man durch Sättigen von verdünnter Essigsäure mit gereinigter Pottasche: es krystallisirt schwierig und ist äusserst zerfliesslich. Das

trockene Salz schmilzt bei gegen 300° und kann ohne Zersetzung noch stärker erhitzt werden. Beim Erkalten erstarrt es zu einer strahlig krystallinischen Masse. Löst man Kaliumacetat in ziemlich starker Essigsäure und erhitzt, so entweichen Wasser und es bleibt eine in Nadeln krystallisirende Verbindung (sogenanntes saures essigsaures Kali), $C_2H_3O_2K + C_2H_4O_2$, welche beim Erhitzen schmilzt und bei 200° in wasserfreie Essigsäure und Kaliumacetat zerfällt. Dieses Verhalten kann zur Darstellung von reiner Essigsäure benutzt werden.

Natriumacetat wird im Grossen aus Holzessig gewonnen, den man mit Kalk sättigt, filtrirt um Theer abzuscheiden, zur Trockene verdampft und die rückständige Masse auf eisernen Platten röstet, dann wieder in Wasser löst und durch Glaubersalz zersetzt. Die vom Gyps abgezogene Flüssigkeit liefert beim Verdampfen Krystalle von unreinem Natriumacetat, das man durch starkes Erhitzen von noch anhängenden, brenzlichen Beimischungen befreien kann. Natriumacetat krystallisirt leicht in langen, monoklinischen Säulen, $C_2H_3O_2Na + 3H_2O$, die beim Erwärmen schmelzen und Wasser verlieren. Das wasserfreie Salz schmilzt bei einer über 300° liegenden Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit.

Ammoniumacetat, $C_2H_3O_2NH_4$, erhält man durch Einleiten von Ammoniakgas in concentrirte Essigsäure; es ist sehr leicht löslich in Wasser; die wässerige Lösung führt als Arzneimittel den Namen *Spiritus Mindereri*. Beim Erhitzen zerfällt das Salz in Wasser und Acetamid.

Aluminiumacetat findet als Beizmittel beim Kattundruck Verwendung; man erhält es durch Vermischen von Bleiacetatablösung mit einer Lösung von Aluminiumsulfat. Durch Auflösen von Eisenabfällen in Holzessig gewinnt man das ebenfalls als Beizmittel benutzte Eisenacetat (holzessigsaures Eisen).

Das Bleiacetat, gewöhnlich Bleizucker, $(C_2H_3O_2)_2Pb + 3H_2O$, wird fabrikmässig durch Auflösen von Bleiglätte in verdünnter Essigsäure gewonnen; es krystallisirt in monoklinischen Prismen; ist leicht in Wasser löslich. Die wässerige Lösung löst Bleiglätte reichlich auf; man erhält so den sogenannten Bleiessig, der basische Bleiacetate, wie z. B. $\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\OH\end{matrix}\right\}Pb$, enthält.

Kupferacetat. Der sogenannte Grünspan, den man im Grossen bereitet, indem man Kupferplatten mit Weintrestern in Berührung bringt, ist ein Gemenge von basischen Kupferacetaten, hauptsächlich $\left.\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ OH \end{matrix}\right\} Cu$. Löst man Grünspan in Essigsäure auf, so erhält man das normale Kupferacetat, das in grünen rhombischen Säulen, $(C_2H_3O_2)_2Cu + H_2O$, krystallisirt. Das Schweinfurter Grün, $\left.\begin{matrix} 2\,AsO_3 \\ C_2H_3O_2 \end{matrix}\right\} Cu_2$, erhält man durch Einwirkung von heisser Essigsäure auf Kupferarsenit; es bildet ein prachtvoll grünes Pulver.

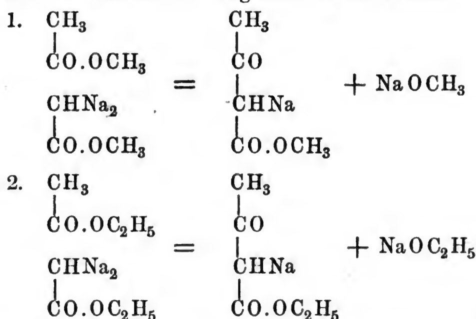
Silberacetat, $C_2H_3O_2Ag$. Aus Lösungen von Acetaten fällt Silbernitrat weisses krystallinisches Silberacetat, das in kaltem Wasser wenig, leichter in kochendem Wasser löslich ist und das aus dieser Lösung in glänzenden, weissen, breiten, biegsamen Nadeln krystallisirt.

Methylacetat, $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ CH_3 \end{matrix}\right\} O$, ist eine erfrischend riechende, bei 55° siedende Flüssigkeit, welche fertig gebildet im rohen Holzgeist enthalten ist. Zu ihrer Darstellung destillirt man ein Gemenge von Methylalkohol und Schwefelsäure mit trockenem Natriumacetat. Dieser Aether hat denselben Siedepunkt, wie das metamere Aethylformiat; beide Verbindungen lassen sich aber leicht durch ihr Verhalten gegen Alkalien unterscheiden. Das Methylacetat giebt mit Kalilauge erwärmt, Methylalkohol und Kaliumacetat, während Aethylformiat in Aethylalkohol und Kaliumformiat zerfällt.

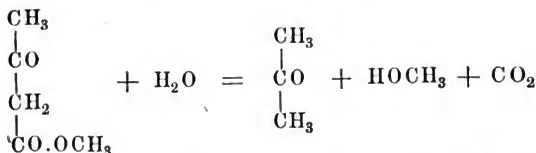
Aethylacetat, $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$. Diese unter dem Namen Essigäther bekannte Flüssigkeit erhält man am zweckmässigsten auf folgende Weise: Man mischt vorsichtig 3·6 Theile käuflichen absoluten Alkohol mit 9 Theilen concentrirter Schwefelsäure; am besten so, dass man den Alkohol durch eine Trichterröhre auf den Boden eines die Schwefelsäure enthaltenden Cylinders fliessen lässt und dabei gut umrührt. Nachdem diese Mischung 24 Stunden gestanden hat, lässt man sie auf 6 Theile in Stücke zerschlagenes und vorher geschmolzenes Natriumacetat fliessen und destillirt nächsten Tag ab. Man erhält so 6 Theile reinen, alkoholfreien Essigäther, den man, um ihn wasserfrei zu erhalten, über Calciumchlorid rectificirt.

Das Aethylacetat siedet bei 74°; es riecht angenehm erfrischend, löst sich in ungefähr 11 Theilen Wasser auf und zerfällt in wässeriger Lösung bald in Alkohol und Essigsäure. Essigäther bildet sich auch, wenn man ein Gemisch von Essigsäure und Alkohol längere Zeit stehen lässt, und der Weinessig verdankt seinen erfrischenden Geruch einer Beimischung dieses Aethers.

Sehr eigenthümlich ist die Einwirkung von Natrium auf Methylacetat und Aethylacetat. Soweit man den dabei stattfindenden, verwickelten Vorgang studirt hat, werden zunächst im Methyl der Essigsäure ein Atom Wasserstoff nach dem andern durch Natrium ersetzt. Hierbei wird aber wenig oder kein Wasserstoff frei, wahrscheinlich weil derselbe reducirend auf Acetyl einwirkt. Auf die so entstandenen Natriumverbindungen wirkt nun das unangegriffene Methyl- oder Aethylacetat weiter ein. Aus dem Endproduct, das eine feste, weisse Masse darstellt, gelang es, zwei eigenthümliche Natriumverbindungen zu isoliren, die beide feste, krystallinische Körper sind und die sich in folgender Weise bilden:

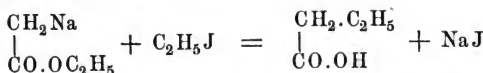


Bringt man die erste dieser Verbindungen, welche aus Methylacetat entstanden ist, mit verdünnten Säuren zusammen, so wird das Natrium durch Wasserstoff ersetzt, und man erhält eine bei 170° siedende Flüssigkeit, die Methyldiacetsäure genannt worden ist, obwohl dieselbe gar keine Säure, sondern der Methyläther einer im freien Zustande unbekannten Säure ist, die man Acetonkohlensäure nennen kann. Dieser Aether sowie seine Natriumverbindungen zerfallen mit Wasser erwärmt, in Kohlendioxid, Methylalkohol und Aceton (Dimethylketon), $CO(CH_3)_2$:

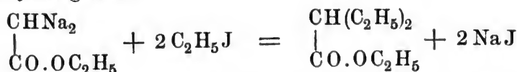


Ebenso entsteht aus der aus Aethylacetat erhaltenen Natriumverbindung der bei 181⁰ siedende Acetonkohlensäureäthyläther (Aethyldiacetsäure), welcher bei 181⁰ siedet und der mit Wasser erwärmt, in Aceton, Aethylalkohol und Kohlendioxid zerfällt.

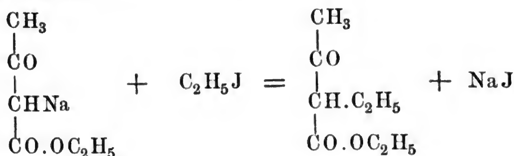
Bringt man das feste Product, welches durch Einwirkung von Natrium auf Aethylacetat entstanden ist, mit Aethyljodid zusammen, so bilden sich verschiedene Verbindungen, die sich durch fractionirte Destillation trennen lassen; darunter finden sich zunächst Aether fetter Säuren, wie der der Aethylessigsäure, die identisch mit Buttersäure ist und die dadurch entsteht, dass im Methyl der Essigsäure ein Atom Wasserstoff durch Aethyl erhitzt wird oder das Radical Methyl in Propyl verwandelt wird:



Auf ähnliche Weise bildet sich die mit Capronsäure isomere Diäthylessigsäure:

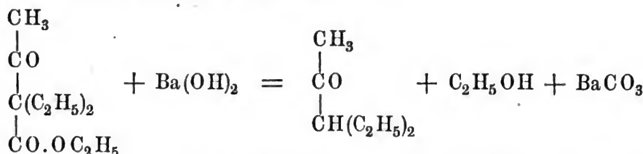


Eine zweite Classe von Verbindungen entstehen durch die Einwirkung des Aethyljodids auf die natriumhaltigen Acetonkohlensäureäther:



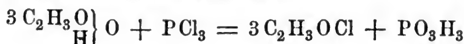
Der durch diese Reaction erhaltene Aethylacetonkohlensäureäther zerfällt mit Barytwasser in Methylpropylketon, $CO\begin{cases}C_3H_7\\CH_3\end{cases}$, Alkohol und Baryumcarbonat.

In ähnlicher Weise entsteht der Diäthylacetonkohlensäureäther, der durch Barytwasser in analoger Weise wie die voriger Verbindung zersetzt wird:



$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C(C_2H_5)_2 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + Ba(OH)_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH(C_2H_5)_2 \end{array} + C_2H_5OH + BaCO_3$$

Acetylchlorid, C_2H_3OCl, wird am leichtesten erhalten, wenn man Essigsäure mit Phosphortrichlorid vorsichtig mischt und aus dem Wasserbade abdestillirt:



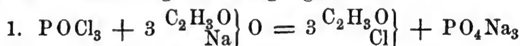
$$3\left.\begin{array}{r} C_2H_3O \\ H \end{array}\right\} O + PCl_3 = 3\,C_2H_3OCl + PO_3H_3$$

Es ist eine farblose, bei 55⁰ siedende Flüssigkeit, die stechend riecht, an der Luft raucht und in Wasser untersinkt, sich aber rasch damit in Salzsäure und Essigsäure zersetzt.

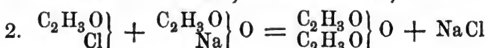
Das Acetylbromid wird ebenso aus Phosphortribromid und Essigsäure erhalten; es siedet bei 81⁰.

Bringt man Natriumamalgam mit einem Gemische von Essigsäure und Acetylchlorid zusammen, so bilden sich Natriumacetat, Natriumchlorid und Aethylacetat. Der freiwerdende Wasserstoff führt zuerst das Chlorid in Aldehyd über, das sich mit Wasserstoff zu Aethylalkohol vereinigt, und der Alkohol setzt sich dann mit einem andern Theile des Acetylchlorids in Essigäther und Wasser um. Erhitzt man Acetylchlorid mit Silbercyanid, so bildet sich Acetylcyanid, $CH_3.CO.CN$, eine bei 91⁰ siedende Flüssigkeit, welche mit Wasser in Blausäure und Essigsäure zerfällt.

Acetyloxid oder Essigsäureanhydrid, $\left.\begin{array}{l} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{array}\right\} O$, wird erhalten, wenn Acetylchlorid auf ein wasserfreies, essigsaures Salz einwirkt; man stellt es gewöhnlich dar, indem man zu einem Ueberschusse von geschmolzenem Natriumacetat tropfenweise Phosphoroxychlorid zufliessen lässt, wobei unter heftiger Reaction das Anhydrid überdestillirt; es finden dabei zwei aufeinander folgende Vorgänge statt:

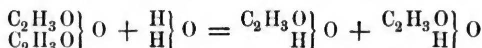


$$1.\quad POCl_3 + 3\left.\begin{array}{r} C_2H_3O \\ Na \end{array}\right\} O = 3\left.\begin{array}{r} C_2H_3O \\ Cl \end{array}\right\} + PO_4Na_3$$

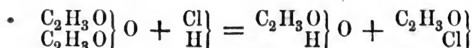


$$2.\quad \left.\begin{array}{r} C_2H_3O \\ Cl \end{array}\right\} + \left.\begin{array}{r} C_2H_3O \\ Na \end{array}\right\} O = \left.\begin{array}{r} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{array}\right\} O + NaCl$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit, die stechend riecht und bei 138° siedet. In Wasser sinkt es unter, zersetzt sich aber damit bald, besonders beim Erwärmen in zwei Molecüle Essigsäure:

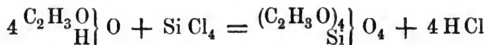


Mit Kaliumacetat vereinigt es sich zu einer eigenthümlichen krystallinischen Verbindung, $C_4H_6O_3 + 2C_2H_3O_2K$. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff spaltet es sich in Essigsäure und Acetylchlorid:



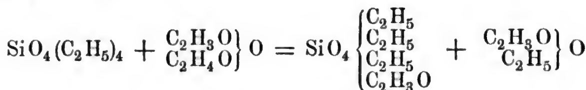
Bringt man Essigsäureanhydrid mit Jod und Phosphor zusammen, so bildet sich Acetyljodid, C_2H_3OJ, eine braune Flüssigkeit, welche bei 108° siedet und mit Wasser sich schnell in Jodwasserstoff und Essigsäure umsetzt.

Siliciumchlorid wirkt auf wasserfreie Essigsäure ein, unter Bildung von Chlorwasserstoff und Kieselessigsäureanhydrid, $Si(C_2H_3O)_4O_4$:

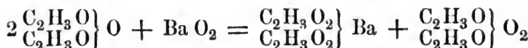


Es ist eine weisse, krystallinische Masse, welche sich mit Wasser unter Zischen in gallertige Kieselsäure und Essigsäure umsetzt. Für sich erhitzt, zerfällt es in Essigsäureanhydrid und Kieseldioxid.

Erhitzt man Essigsäureanhydrid mit Aethylsilicat, so bilden sich Aethylacetat und Kieselsäureacetyltriäthyl, eine etwas über 190° siedende Flüssigkeit, welche schwach nach Essigsäure riecht:

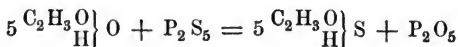


Acetylperoxid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O_2$, entsteht, wenn man zu einer ätherischen Lösung von Essigsäureanhydrid reines Baryumdioxid hinzufügt, vom entstandenen Baryumacetat abfiltrirt und die Lösung bei möglichst niedriger Temperatur verdunstet:



Es ist eine dicke, zähe Flüssigkeit, die beim Erhitzen mit furchtbarer Heftigkeit explodirt; es schmeckt brennend und wirkt ebenso stark oxidirend wie Wasserstoffdioxid. Indigolösung wird davon entfärbt; aus Kaliumjodid scheidet es Jod aus, verwandelt gelbes Blutlaugensalz in rothes u. s. w.

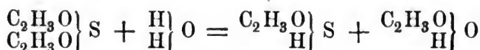
Thiacetsäure, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S$, wird durch Destillation von concentrirter Essigsäure mit Phosphorpentasulfid erhalten:



$$5\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + P_2S_5 = 5\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S + P_2O_5$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche sich beim Aufbewahren bald gelb färbt; sie siedet bei 93°; riecht unangenehm nach Schwefelwasserstoff und Essigsäure und ist in Wasser löslich. Ihre Salze krystallisiren meistens gut; am charakteristischsten ist das Bleisalz, das in weissen Nadeln krystallisirt und welches sich bald nach der Darstellung unter Hinterlassung von Bleisulfid zersetzt.

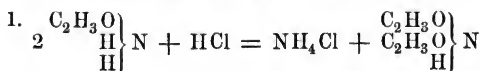
Aus Essigsäureanhydrid und Phosphorsulfid erhält man das Thiacetsäureanhydrid oder Acetylsulfid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}S$, eine farblose, bei 121° siedende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser in Thiacetsäure und Essigsäure umsetzt:



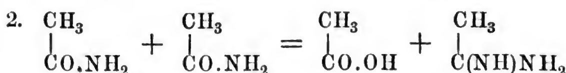
$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Acetamid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H_2\end{matrix}\right\}N$, bildet sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Essigäther langsam in der Kälte, rasch wenn man in verschlossenen Gefässen auf 120° erhitzt. Es ist eine weisse, krystallinische Substanz, welche bei 78° schmilzt und bei 222° siedet. Es riecht eigenthümlich nach Mäusen. Mit Säuren verbindet es sich zu unbeständigen Salzen; so erhält man beim Verdunsten einer Lösung von Acetamid in Salpetersäure Krystallblätter der Verbindung $N(C_2H_3O)H_3NO_3$, oder Ammoniumnitrat, indem ein Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist. Frisch gefälltes Silberoxid löst sich in einer heissen, wässerigen Acetamidlösung auf; beim Erkalten erhält man Krystalle von Silberacetamid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\Ag\end{matrix}\right\}N$; mit Quecksilberoxid erhält man auf dieselbe Weise das Quecksilberacetamid. Leitet

man über geschmolzenes Acetamid Chlorwasserstoff und destillirt es, so verflüchtigen sich Diacetamid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N$, im Rückstand bleiben Salmiak und Acediaminhydrochlorat, $C_2H_6N_2HCl$, ein Salz, das farblose Krystallnadeln bildet, und aus dem man durch doppelte Zersetzung andere Salze der Base darstellen kann. Das Acediamin ist in freiem Zustande nicht bekannt, sucht man es durch Alkalien aus seinen Salzen abzuscheiden, so zerfällt es unter Aufnahme von Wasser in 2 Molecüle Ammoniak und 1 Molecül Essigsäure. Die beim Erhitzen des salzsauren Acetamids stattfindenden Zersetzungen ergeben sich auch aus den zwei Gleichungen:



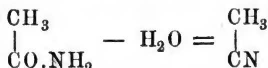
$$1.\quad 2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N + HCl = NH_4Cl + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N$$



$$2.\quad \begin{matrix}CH_3\\|\\CO.NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3\\|\\CO.NH_2\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\|\\CO.OH\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3\\|\\C(NH)NH_2\end{matrix}$$

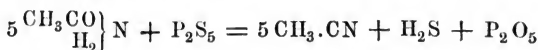
Wirkt man auf Essigäther statt mit Ammoniak mit Aethylamin ein, so erhält man Aethylacetamid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, eine dicke, gegen 200⁰ siedende Flüssigkeit.

Dem Acetamid sowohl als auch dem Ammoniumacetat werden durch Phosphorpentoxid die Elemente des Wassers entzogen und es entsteht das schon bei den Methylverbindungen erwähnte Acetonitril (Methylcyanid):



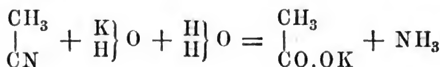
$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CO.NH_2\end{matrix} - H_2O = \begin{matrix}CH_3\\|\\CN\end{matrix}$$

Acetonitril bildet sich auch, wenn man Acetamid mit Phosphorpentasulfid erhitzt:



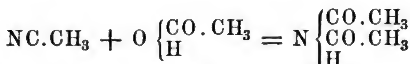
$$5\left.\begin{matrix}CH_3CO\\H_2\end{matrix}\right\}N + P_2S_5 = 5\,CH_3.CN + H_2S + P_2O_5$$

Durch Erhitzen mit Alkalien wird das Acetonitril wieder in ein Acetat übergeführt:



$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CN\end{matrix} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}CH_3\\|\\CO.OK\end{matrix} + NH_3$$

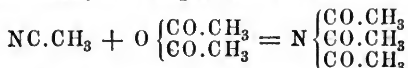
Diacetamid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N$, das sich, wie oben erwähnt, neben Acediamin durch Erhitzen von Acetamid mit Salzsäure bildet, entsteht auch, wenn Acetonitril mit Essigsäure erhitzt wird:



$$NC.CH_3 + O\left\{\begin{matrix}CO.CH_3\\H\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}CO.CH_3\\CO.CH_3\\H\end{matrix}\right.$$

Es krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln, die bei 74⁰ schmelzen; es ist leicht in Wasser löslich und die Lösung reagirt sauer.

Triacetamid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}N$, entsteht, wenn man Acetonitril mit Essigsäure-Anhydrid längere Zeit auf 200⁰ erhitzt:

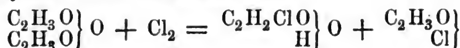


$$NC.CH_3 + O\left\{\begin{matrix}CO.CH_3\\CO.CH_3\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}CO.CH_3\\CO.CH_3\\CO.CH_3\end{matrix}\right.$$

Es bildet der der vorigen Verbindung sehr ähnliche, nadelförmige Krystalle, die bei 78⁰ schmelzen und sich in Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit auflösen.

Substitutionsproducte der Essigsäure und ihrer Derivate.

Monochloressigsäure, $\left.\begin{matrix}CH_2ClO\\H\end{matrix}\right\}O$, bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure und wird am besten dargestellt, wenn man der Säure etwas Jod zusetzt und Chlor einleitet, oder auch, indem man in auf 100⁰ erwärmtes Essigsäureanhydrid Chlor einwirken lässt:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + Cl_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}$$

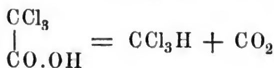
Die Monochloressigsäure krystallisirt in rhombischen Prismen, welche bei 62⁰ schmelzen und bei 185⁰ sieden; ihr Dampf riecht erstickend und zu Thränen reizend. Sie schmeckt stark sauer und wirkt stark ätzend und desshalb als Aetzmittel für Warzen und Hühneraugen verwendet. In Wasser ist sie sehr löslich und zerfliesst an der Luft. Die Salze krystallisiren gut und zerfallen beim Kochen der wässerigen Lösung in Chlormetalle und Glycolsäure oder Oxyessigsäure, $\left.\begin{matrix}C_2H_2(OH)O\\H\end{matrix}\right\}O$.

Frei werdender Wasserstoff führt die Chloressigsäure wieder in Essigsäure über. Durch Phosphortrichlorid wird sie in Monochloracetylchlorid, $\left.\begin{array}{r}C_2H_2ClO\\Cl\end{array}\right\}$, verwandelt, welche Verbindung auch durch Einwirkung von Chlor auf Acetylchlorid entsteht. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die stechend und zu Thränen reizend riecht, bei 105⁰ siedet und durch Wasser in Monochloressigsäure und Chlorwasserstoff zersetzt wird. Mit Alkohol bildet es Aethylmonochloracetat, $\left.\begin{array}{r}C_2H_2ClO\\C_2H_5\end{array}\right\}O$, eine ätherische, riechende, bei 143·5⁰ siedende Flüssigkeit, die mit Ammoniak sich in Monochloracetamid, $\left.\begin{array}{r}C_2H_3ClO\\H_2\end{array}\right\}N$, verwandelt, das glänzende Krystallblättchen bildet und in Wasser löslich ist.

Dichloressigsäure, $\left.\begin{array}{r}C_2HCl_2O\\H\end{array}\right\}O$, entsteht bei weiterer Einwirkung von Chlor auf Monochloressigsäure in Gegenwart von Jod; sie bildet Krystalle und siedet bei 195⁰.

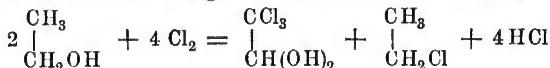
Trichloressigsäure, $\left.\begin{array}{r}C_2Cl_3O\\H\end{array}\right\}O$, wird gebildet, wenn überschüssiges Chlor im Sonnenlichte in Essigsäure geleitet wird; ferner entsteht diese Säure, wenn man Diäthyläther so lange mit Chlor behandelt, bis aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist; der so gebildete Perchloräthyläther, $\left.\begin{array}{r}C_2Cl_5\\C_2Cl_5\end{array}\right\}O$, ist ein weisser, krystallinischer Körper, welcher auf 300⁰ erhitzt, in Trichloracetylchlorid, $\left.\begin{array}{r}C_2Cl_3O\\Cl\end{array}\right\}$, und Hexachlormethan, C_2Cl_6, zerfällt; die erstere Verbindung setzt sich mit Wasser in Salzsäure und Trichloressigsäure um.

Die Trichloressigsäure krystallisirt in farblosen Rhomboëdern; sie ist ätzend und erzeugt auf der Haut Blasen; an feuchter Luft zerfliesst sie. Destillirt man das Ammoniumsalz dieser Säure mit Phosphorpentoxid, so bildet sich Trichloracetonitril, C_2Cl_3N, welches durch Kalilauge wieder in Trichloressigsäure übergeführt wird. Beim Erwärmen mit Alkalien zerfällt sie in Chloroform und Kohlendioxid:



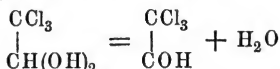
$$\begin{array}{l}CCl_3\\ |\\ CO.OH\end{array} = CCl_3H + CO_2$$

Chloral, C_2Cl_3OH. Diese Verbindung ist der Aldehyd der Trichloressigsäure; man erhält es durch Einleiten von Chlor in absoluten Alkohol, so lange noch Salzsäure entweicht, hierbei bildet sich das sogenannte Chloralhydrat, $C_2Cl_3H(OH)_2$:



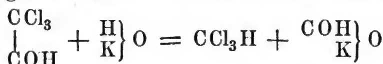
$$2\begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CH_2OH\end{array} + 4\,Cl_2 = \begin{array}{l}CCl_3\\ |\\ CH(OH)_2\end{array} + \begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CH_2Cl\end{array} + 4\,HCl$$

Das Chloralhydrat bildet weisse Krystalle und siedet bei 120°. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in Chloral und Wasser zersetzt:



$$\begin{array}{l}CCl_3\\ |\\ CH(OH)_2\end{array} = \begin{array}{l}CCl_3\\ |\\ COH\end{array} + H_2O$$

Chloral entsteht auch durch directe Einwirkung von Chlor auf Aldehyd. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 99° siedet und durchdringend reizend riecht. Es zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Aldehyd; es reducirt Silber aus einer ammoniakalischen Silbernitratlösung und bildet mit Ammoniak und den saueren Sulfiten der Alkalimetalle krystallinische Verbindungen. Wasserstoff im Entstehungszustande führt es in Aldehyd über und Salpetersäure oxidirt es zu Trichloressigsäure. Mit Wasser verbindet sich das Chloral unter Erwärmung wieder zu Chloralhydrat; ebenso geht es mit den einwerthigen Alkoholen Verbindungen ein, die ebenfalls feste Körper sind; ferner verbindet es sich mit Amiden, wie Harnstoff, Acetamid u. s. w. Durch wässerige Alkalien wird es unter Bildung von Chloroform und einem Formiat zersetzt:



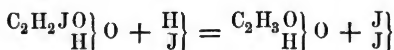
$$\begin{array}{l}CCl_3\\ |\\ COH\end{array} + \left.\begin{array}{r}H\\ K\end{array}\right\}O = CCl_3H + \left.\begin{array}{r}COH\\ K\end{array}\right\}O$$

Beim Aufbewahren, schneller noch in Gegenwart von Schwefelsäure, verwandelt sich das Chloral in das polymere Metachloral, eine weisse, porcellanartige Masse, welche auf 180° erhitzt wieder zu Chloral zerfällt.

Das Chloralhydrat wird als Arzneimittel benutzt; es wirkt beruhigend, schmerzstillend und erzeugt ruhigen Schlaf; seine Wirkung beruht darauf, dass es wie das Chloral selbst in Berührung mit dem alkalisch reagirenden Blut allmählig in Chloroform übergeht.

Monobromessigsäure, $\left.\begin{array}{r}C_2H_2BrO\\ H\end{array}\right\}O$, erhält man durch Erhitzen von Essigsäure mit Brom in zugeschmolzenen Röhren

auf 150⁰. Sie bildet weisse, zerfliessliche Krystalle, schmilzt unter 100⁰ und siedet bei 208⁰. Ihre Salze sind sehr unbeständig. Mit Aethylalkohol erhitzt, geht sie leicht in Aethylmonobromacetat, $\left.\begin{matrix}C_2H_2BrO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, über, eine farblose Flüssigkeit, welche bei 159⁰ siedet und einen heftigen, Nase und Auge stark reizenden Geruch besitzt. Erhitzt man diesen Aether mit Kaliumjodid, so entstehen Kaliumbromid und Aethylmonojodacetat, $\left.\begin{matrix}C_2H_2JO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, eine ölige, äusserst heftig riechende Flüssigkeit, welche durch Barytwasser leicht zersetzt wird; aus dem Baryumsalz kann man durch Schwefelsäure die Monojodessigsäure abscheiden; sie bildet farblose, nicht zerfliessliche Tafeln, die bei 82⁰ schmelzen, wobei sich ein Theil zersetzt; bei stärkerem Erhitzen findet Zerstörung der Verbindung unter Verkohlung statt. Erhitzt man sie mit Jodwasserstoff, so geht sie unter Abgabe von Jod in Essigsäure über:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_2JO\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}$$

Diese Reaction zeigt, dass Jod nicht direct substituirend auf Essigsäure einwirken kann.

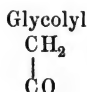
Dibromessigsäure, $\left.\begin{matrix}C_2HBr_2O\\H\end{matrix}\right\}O$, welche sich bei weiterer Einwirkung von Brom auf Essigsäure bildet, ist eine farblose, bei 225⁰ siedende Flüssigkeit, die ebenfalls leicht in den Aethyläther und weiter in Dijodessigsäure übergeführt werden kann, welche letztere in weissen, in Wasser wenig löslichen Krystallen erhalten wird.

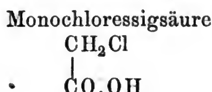
Tribromessigsäure, $\left.\begin{matrix}C_2Br_3O\\H\end{matrix}\right\}O$, krystallisirt in glänzenden Tafeln; sie schmilzt bei 130⁰ und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 245⁰. Man erhält diese Säure durch Einwirkung von Salpetersäure auf Bromal, C_2Br_3OH, einer dem Chloral sehr ähnlichen Flüssigkeit, die bei 172⁰ siedet und durch Einwirkung von Brom auf Alkohol entsteht.

Cyanessigsäure, $\left.\begin{matrix}C_2H_2(CN)O\\H\end{matrix}\right\}O$, entsteht, wenn man den Aethyläther der Monochloressigsäure mit einer wässerigen

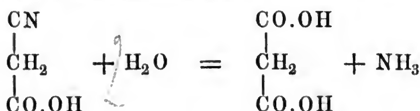
Lösung von Kaliumcyanid längere Zeit erhitzt, die Lösung dann genau mit Schwefelsäure neutralisirt, eindampft und das mit Schwefelsäure angesäuerte Filtrat mit Aether auszieht. Beim Verdampfen des Aethers bleibt die rohe Säure zurück, die man mit Bleicarbonat in das Bleisalz verwandelt, welches man dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die gereinigte Säure bildet schwach gelbliche Krystalle; ihre Salze sind mit Ausnahme des Silber- und des Mercuridsalzes sehr löslich in Wasser.

Die Substitutionsproducte der Essigsäure sind als Verbindungen mehrwerthiger Radicale aufzufassen; die, in welchen ein Wasserstoff des Acetyls ersetzt ist, leiten sich von dem zweiwerthigen Radical C_2H_2O, dem Glycolyl ab, welches halb Säure und halb Alkoholradical ist:





Die Monochloressigsäure ist daher einerseits eine einbasische Säure, anderseits aber auch ein Alkoholchlorid; wird darin das Chlor durch Hydroxyl ersetzt, so entsteht die Glycolsäure, welcher zugleich die Eigenschaften eines Alkohols und einer Säure zukommen. Ebenso ist die Cyanessigsäure halb Säure und halb Nitril und verwandelt sich daher beim Erhitzen mit Alkalien in eine zweibasische Säure, indem das Cyan in Carboxyl übergeführt wird:



Bei den entsprechenden Verbindungen werden wir auf diese Beziehungen zurückkommen.

Substitutionsproducte des Acetonitrils.

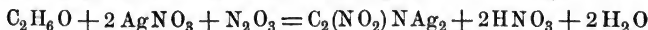
An das Acetonitril schliessen sich einige Verbindungen an, welche als Substitutionsproducte dieser Verbindung aufzufassen sind, obgleich man sie bis jetzt noch nicht direct

daraus erhalten hat. Der Ausgangspunkt für die hierher gehörigen Körper sind die sogenannten **knallsauren Salze**, welche polymer mit den Salzen der Cyansäure sind und sich von dem bis jetzt noch nicht dargestellten **Nitroacetonitril** oder der Knallsäure,

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ C(NO_2)H_2 \end{matrix}$$

, auf die Weise ableiten, dass der Wasserstoff dieser Verbindung durch Metalle vertreten ist.

Knallsilber, $CN.C(NO_2)Ag_2$, erhält man durch Auflösen von 1 Theil Silber in 20 Theilen Salpetersäure von 1·36 spec. Gewicht und Zusatz von 27 Theilen 86proc. Weingeistes; man erhitzt bis zum gelinden Sieden, giesst nochmals dieselbe Menge Weingeistes hinzu und lässt ruhig erkalten, worauf sich die Verbindung in kleinen, weissen Nadeln ausscheidet, welche in kaltem Wasser kaum, in heissem aber ziemlich löslich sind. Bei seiner Darstellung sowohl, als bei seiner Handhabung ist die allergrösste Vorsicht nothwendig, da es im feuchten Zustande sogar, beim Erhitzen oder dem gelindesten Stosse mit der furchtbarsten Heftigkeit explodirt. Die Bildung des Knallsilbers erklärt sich nach folgender Gleichung:



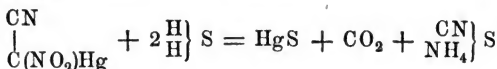
$$C_2H_6O + 2\,AgNO_3 + N_2O_3 = C_2(NO_2)NAg_2 + 2\,HNO_3 + 2\,H_2O$$

Das dabei wirksame Stickstofftrioxid bildet sich durch Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol; Knallsilber bildet sich daher auch, wenn man Stickstofftrioxid in eine weingeistige Lösung von Silbernitrat einleitet. Versetzt man eine kochende Knallsilberlösung mit Kaliumchlorid, so scheidet sich Silberchlorid aus und die Lösung hinterlässt beim Verdampfen das Doppelsalz $C_2(NO_2)NAgK$, in silberglänzenden Blättchen, welche beim Erhitzen heftig explodiren. Setzt man Salpetersäure zu einer Lösung dieses Salzes, so scheidet sich das sauere Silbersalz $C(NO_2)NAgH$, als schwer lösliches weisses Pulver aus.

Knallquecksilber, $CN\,.\,C(NO_2)Hg$, wird im Grossen dargestellt, indem man 1 Theil Quecksilber in 12 Theilen reiner Salpetersäure (specif. Gewicht 1·36) auflöst und allmählig 12 Theile Alkohol hinzusetzt, wobei im Anfang eine heftige Reaction eintritt, welche man durch den weiteren Zusatz von Alkohol mässigt; die Flüssigkeit schwärzt sich erst durch Ausscheidung von Quecksilber, welches aber bald wieder verschwindet und sich dann das Knallquecksilber als ksystallinisches Pulver abscheidet. Es bildet prismatische Krystalle,

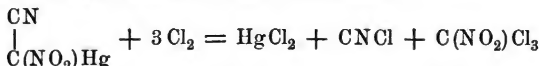
welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind; aus siedendem Wasser lässt es sich leicht umkrystallisiren. Beim Erhitzen verpufft es nur; durch Stoss aber explodirt es sehr heftig; es wird zur Fabrikation der Zündhütchen gebraucht. Erwärmt man Knallquecksilber mit Wasser und Zink oder Kupfer, so erhält man Knallzink, $C(NO_2)NZn$, oder Knallkupfer, $C(NO_2)NCu$, die beide in Wasser löslich sind und durch Verdampfen der Lösung sich in Krystallen abscheiden.

Schwefelwasserstoff zersetzt die knallsauren Salze unter Bildung von Schwefelmetall, Kohlendioxid und Ammoniumsulfocyanat:



$$\begin{matrix} CN \\ | \\ C(NO_2)Hg \end{matrix} + 2\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} S = HgS + CO_2 + \left.\begin{matrix} CN \\ NH_4 \end{matrix}\right\} S$$

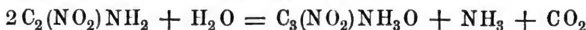
Chlor erzeugt Cyanchlorid und Chlorpikrin:



$$\begin{matrix} CN \\ | \\ C(NO_2)Hg \end{matrix} + 3Cl_2 = HgCl_2 + CNCl + C(NO_2)Cl_3$$

Brom dagegen substituirt nur das Quecksilber unter Bildung von Dibromnitroacetonitril, $CN.C(NO_2)Br_2$, welches grosse, farblose Krystalle bildet, welche dem Chlorpikrin ähnlich riechen.

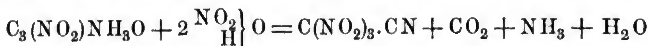
Fulminursäure, $C_3H_3N_3O_3$, auch Isocyanursäure genannt, bildet sich aus dem Knallquecksilber, wenn dasselbe mit einer gesättigten Lösung von Salmiak oder Kaliumchlorid erhitzt wird, wobei Ammoniak und Kohlendioxid entweichen; die Lösung enthält das Ammonium oder Kaliumsalz der Fulminursäure nebst Quecksilberchlorid, welches letztere man mit Ammoniak ausfällt und dann die filtrirte Lösung mit Bleizucker versetzt; man erhält einen weissen Niederschlag von Bleifulminurat, aus dem man durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff die freie Säure erhält. Die Fulminursäure ist in Wasser löslich und schmeckt stark sauer; sie ist nur schwierig krystallisirbar. Sie ist einbasisch; die Salze krystallisiren leicht und die meisten verpuffen beim Erhitzen. Ihre Constitution ist noch nicht genau bekannt; ihre Bildung aus Knallsäure erklärt sich aus der Gleichung:



$$2C_2(NO_2)NH_2 + H_2O = C_3(NO_2)NH_3O + NH_3 + CO_2$$

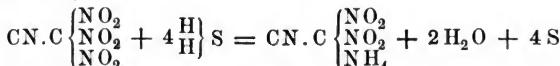
Trägt man ein Fulminurat in kleinen Mengen in ein abgekühltes Gemisch von höchst concentrirter Schwefelsäure und

Salpetersäure ein, so bildet sich Trinitroacetonitril, $CN.C(NO_2)_3$, eine weisse, kampherähnliche, krystallinische Substanz, welche durch Wasser in Kohlendioxid, Ammoniak und Nitroform (s. dieses) zersetzt wird. Das Trinitroacetonitril bildet sich nach der Gleichung:



$$C_3(NO_2)NH_3O + 2\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O = C(NO_2)_3.CN + CO_2 + NH_3 + H_2O$$

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Trinitroacetonitril entsteht das Ammoniumsalz des Dinitroacetonitrils, $CN.C(NO_2)_2H$:



$$CN.C\left\{\begin{matrix}NO_2\\NO_2\\NO_2\end{matrix}\right. + 4\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = CN.C\left\{\begin{matrix}NO_2\\NO_2\\NH_4\end{matrix}\right. + 2H_2O + 4S$$

Das Dinitroacetonitril wird durch Säuren aus dem Ammoniumsalz abgeschieden; es bildet grosse, farblose Krystalle; sein Wasserstoffatom lässt sich leicht durch Metalle ersetzen; es ist also eine einbasische Säure. Das Silbersalz explodirt wie Knallsilber.

Propylgruppe.

Primärer Propylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O$, ist in kleiner Menge im Fuselöl aus Weintrebern, Runkelrüben und Fruchtbranntwein enthalten. Um ihn daraus darzustellen, unterwirft man den sogenannten Vorlauf des Fuselöls einer wiederholten fractionirten Destillation; das, was zwischen 80^0 und 105^0 übergeht, ist ein Gemisch aus Aethylalkohol, Propylalkohol und Butylalkohol, welche sich auf diese Weise nicht weiter trennen lassen, da ihre Siedepunkte sich einander sehr nahe liegen:

Aethylalkohol	78^0
Propylalkohol	97^0
Butylalkohol	108^0

Man führt sie daher durch Behandeln mit Phosphor und Brom oder Jod in Bromide oder Jodide über, deren Siedepunkte weiter von einander abliegen und sich daher durch fractionirte Destillation ziemlich vollständig trennen lassen:

Aethylbromid . . .	40^0	Aethyljodid . . .	72^0
Propylbromid . . .	71^0	Propyljodid . . .	102^0
Butylbromid . . .	92^0	Butyljodid . . .	121^0

Durch Erhitzen mit Kaliumacetat und Essigsäure werden Propylbromid und Propyljodid in Propylacetat verwandelt, eine dem gewöhnlichen Essigäther sehr ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 100⁰ siedet. Mit Kalilauge erwärmt, zersetzt sich das Acetat und bei der Destillation erhält man wässerigen Propylalkohol, aus dem man durch Zusatz trockner Pottasche das meiste Wasser abscheidet; um ihn ganz wasserfrei zu erhalten, muss er über Aetzbaryt destillirt werden. Der reine Propylalkohol riecht dem gewöhnlichen Alkohol ähnlich und siedet bei 97⁰. Mit Wasser ist er in allen Verhältnissen mischbar. Künstlich hat man den Propylalkohol aus Aethylalkohol erhalten, indem der letztere zuerst in Propionitril (Aethylcyanid) übergeführt wurde, welches mit Kalilauge erhitzt, Propionsäure lieferte. Calciumpropionat mit Calciumformiat der trocknen Destillation unterworfen, gab dann Propylaldehyd, welches bei Einwirkung von Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure sich durch Aufnahme von Wasserstoff in Propylalkohol verwandelte.

Die Propylverbindungen, soweit sie untersucht sind, zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Aethylverbindungen, sieden aber natürlich bei einer höheren Temperatur; so hat z. B. der Dipropyläther oder das Propyloxid, $(C_3H_7)_2O$, den Siedepunkt 85⁰. Das Propylamin, $C_3H_7NH_2$, lässt sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Propyljodid darstellen, oder indem man Propionitril mit Zink und Salzsäure zusammenbringt; es riecht eigenthümlich ammoniakalisch und siedet bei 49·7⁰.

Durch Oxydation erhält man aus dem Propylalkohol Propionaldehyd, C_3H_6O, eine bewegliche, erstickend riechende Flüssigkeit, welche bei 50⁰ siedet und in ammoniakalischer Lösung aus Silbersalzen das Metall in der Form eines glänzenden Metallspiegels reducirt; bei weiterer Oxydation entsteht Propionsäure.

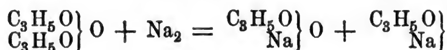
Propionsäure, $\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5.CO\\H\end{matrix}\right\}O$, findet sich neben Essigsäure und anderen fetten Säuren im rohen Holzessig. Am einfachsten erhält man sie aus Propionitril, welches man tropfenweise zu erhitzter, starker Kalilauge fliessen lässt, die in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben enthalten ist. Man verdampft dann zur Trockne und zersetzt das Kaliumpropionat mit Schwefelsäure. Die Propionsäure ist eine farblose, der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 140⁰ kocht und mit Wasser in jedem Ver-

hältniss mischbar ist; aber aus dieser Lösung durch Calciumchlorid als ölige Schichte abgeschieden wird. Dieser Eigenschaft verdankt sie ihren Namen; indem sie die erste in der Reihe der Fetten Säuren ist, welche als Oel auf wässeriger Lösung schwimmt (πρῶτον das erste, πῖον fett).

Die Propionate sind alle in Wasser löslich; im trocknen Zustande fühlen sie sich fettig an und werden nur langsam von Wasser benutzt; sie schwimmen daher, ehe sie sich lösen, mit rotirender Bewegung darauf herum. Sehr charakteristisch ist das *Bleipropionat*, $\left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\C_3H_5O_2\end{matrix}\right\}Pb$, welches nicht krystallisirbar ist, sondern beim Verdunsten seiner Lösung als gummiartige Masse zurückbleibt. Silbernitrat fällt aus Propionaten weisses *Silberpropionat*, $C_3H_5O_2Ag$, das aus der kochenden Lösung in kleinen, sternförmig oder büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirt.

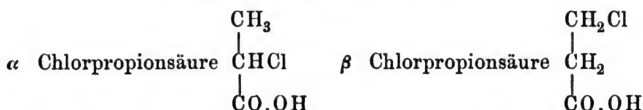
Aethylpropionat, $\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, und *Propylpropionat*, $\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O$, sind bewegliche, erfrischende, riechende Flüssigkeiten, von denen die erste denselben Siedepunkt hat wie das isomere Propylacetat; das Propylpropionat siedet bei 120°.

Erwärmt man Propionsäure mit Phosphortrichlorid, so bildet sich *Propionylchlorid*, C_3H_5OCl, eine dem Acetylchlorid sehr ähnliche Flüssigkeit, welche mit trocknem Natriumpropionat zusammengebracht, Propionsäureanhydrid oder Propionyloxid, $\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\C_3H_5O\end{matrix}\right\}O$, liefert, eine Flüssigkeit, die ganz wie Essigsäureanhydrid riecht und bei 165° siedet. Bringt man dasselbe allmählig unter guter Abkühlung mit flüssigem Natriumamalgam zusammen und schüttelt, so erhält man eine stäubig trockne Masse aus der Eiswasser oder besser Schnee Propylalkohol abscheidet. Bei dieser Reduction bilden sich wahrscheinlich zuerst Natriumpropionat und Natriumpropionaldehyd:



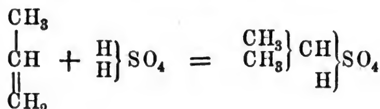
$$\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\C_3H_5O\end{matrix}\right\}O + Na_2 = \left.\begin{matrix}C_3H_5O\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_3H_5O\\Na\end{matrix}\right\}$$

Letztere Verbindung giebt mit Wasser den Aldehyd, der sich mit freiwerdendem Wasserstoff zu Propylalkohol verbindet. Auf dieselbe Weise kann das Essigsäureanhydrid zu Aethylalkohol reducirt werden. Die Substitutionsproducte der Propionsäure bilden zwei isomere Reihen, z. B.:



Dieselben werden unter den Verbindungen der zweiwerthigen Radicale beschrieben werden.

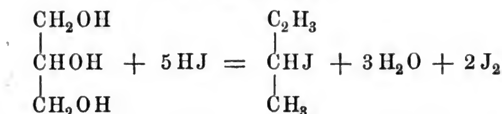
Secundärer Propylalkohol oder Dimethylcarbinol, $CH.OH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$, auch Isopropylalkohol genannt, kann aus dem primären Propylalkohol erhalten werden, indem man ihn mit einem Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure erwärmt, wobei sich unter Abgabe von Wasser Propylen, C_3H_6, bildet; dieses Gas wird von concentrirter Schwefelsäure beim Schütteln absorbirt unter Bildung von Isopropylschwefelsäure:



welche mit Wasser gekocht, ganz analog der Aethylschwefelsäure in Isopropylalkohol und Schwefelsäure zerfällt. Am besten stellt man den Isopropylalkohol aus seinem Jodid dar, aus dem man durch Einwirkung von Silbersalzen leicht zusammengesetzte Aether erhält, welche mit Kalilauge erhitzt, sich unter Bildung des secundären Alkohols zersetzen.

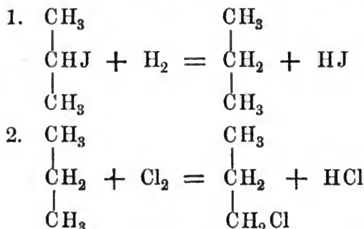
Das Dimethylcarbinol ist eine farblose, geistig riechende Flüssigkeit, die bei 84^0 siedet, sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischt und damit ein Hydrat $2C_3H_8O + H_2O$, bildet, das dieselbe Zusammensetzung und den nämlichen Siedepunkt wie Aethylalkohol hat. Erhitzt man ihn mit den Wasserstoffdimethylcarbinolsäuren der Chlorgruppe, so erhält man das secundäre Chlorid, Bromid und Jodid.

Das Isopropyljodid, $CHJ\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$, entsteht auch durch directe Vereinigung von Propylen mit Jodwasserstoff; am leichtesten gewinnt man es aus Glycerin, $C_3H_8O_3$, dem dreiwerthigen Alkohol dieser Gruppe, der mit einem Ueberschusse von rauchender Jodwasserstoffsäure erhitzt, dieses Jodid in reichlicher Menge liefert:



Es ist eine farblose, schwere Flüssigkeit, welche bei 89° siedet. Mit Wasser und Silberoxid erhitzt, giebt es Isopropylalkohol und Isopropyläther, $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2CH\\(CH_3)_2CH\end{matrix}\right\}O$, eine ätherisch riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 60° siedet.

Bringt man Isopropyljodid mit Zink und Salzsäure zusammen, so bildet sich Propan, C_3H_8, ein farbloses Gas, das mit leuchtender Flamme brennt und im zerstreuten Tageslicht mit Chlor zusammengebracht, neben chlorreicheren Substitutionsproducten auch primäres Propylchlorid liefert; es finden also bei dieser Umwandlung folgende Reactionen statt:

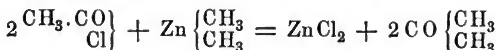


Erhitzt man dieses so erhaltene Chlorid mit concentrirter Essigsäure und Natriumacetat, so erhält man Propylacetat, das mit concentrirter Kalilauge zersetzt, primären Propylalkohol liefert. Durch diese und die oben beschriebenen Reactionen ist es demnach möglich, primäre Propylverbindungen in secundäre und letztere wieder in primäre überzuführen.

Cyanide des Isopropyls. Durch längeres Kochen von Isopropyljodid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumcyanid erhält man das Isobutyronitril, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CH.CN$, das mit Kalilauge erhitzt, Isobuttersäure giebt. Nebenbei bildet sich das isomere Isopropylcarbylamin, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CH.NC$, das man in reichlicher Menge erhält, wenn man Isopropyljodid mit Silbercyanid erwärmt. Diese Verbindung siedet bei 87°; es riecht wie alle Carbylamine sehr durchdringend, und ein Gefühl un-

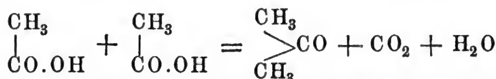
erträglicher Bitterkeit im Schlunde bewirkend. Wird es in verschlossenen Gefässen mit wässeriger Salzsäure einige Stunden lang auf 140^0 erhitzt, so bildet es Ameisensäure und Isopropylamin, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\} CH.NH_2$, eine bewegliche Flüssigkeit, welche ammoniakalisch und etwas süsslich riecht, bei 32^0 siedet und sehr löslich in Wasser ist.

Aceton oder Dimethylketon, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\} CO$. Bringt man Isopropylalkohol mit einer kalten, verdünnten Chromsäurelösung zusammen, so verwandelt es sich unter Austritt von zwei Atomen Wasserstoff in Aceton. Umgekehrt verwandelt sich diese Verbindung wieder in Isopropylalkohol, wenn man sie in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammenbringt. Aceton wird ferner gebildet, wenn Acetylchlorid auf Zinkmethyl einwirkt:



$$2\left.\begin{matrix}CH_3.CO\\Cl\end{matrix}\right\} + Zn\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. = ZnCl_2 + 2\,CO\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$$

Am besten stellt man Aceton durch trockne Destillation eines essigsauren Salzes, wie Calciumacetat dar; auch entsteht es, wenn man Essigsäuredampf durch eine rothglühende Röhre leitet:



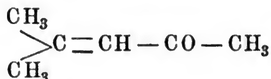
$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CO.OH\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3\\|\\CO.OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\ \\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO + CO_2 + H_2O$$

Viele organische Substanzen, wie Zucker, Weinsäure, Holz u. s. w. liefern bei der trocknen Destillation Aceton; es ist daher auch im rohen Holzgeist enthalten.

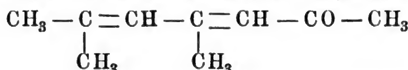
Das Aceton ist eine bewegliche, wasserhelle, bei 56^0 siedende Flüssigkeit, welche angenehm riecht und mit Wasser mischbar ist. Wie das Aldehyd, so vereinigt es sich mit den Bisulfiten der Alkalimetalle zu krystallisirenden Verbindungen. Erhitzt man es mit Oxydationsmitteln, wie eine Lösung von Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure, so zerfällt es in Essigsäure und Ameisensäure, welche letztere durch weitere Oxydation dann gewöhnlich in Wasser und Kohlendioxid zerfällt.

Das Aceton liefert leicht unter Abgabe von Wasser Condensationsproducte; dieselben bilden sich bei der Einwirkung von Säuren auf Aceton und ihre Entstehung ist ganz analog der von Crotonaldehyd aus Acetaldehyd (s. daselbst).

Mesitäther, $C_6H_{10}O$, oder Mesityloxid wird erhalten, wenn Aceton vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure gemischt oder wenn man dasselbe längere Zeit mit Aetzkalk in Berührung lässt und dann destillirt; es ist ein farbloses, wie Pfefferminze riechendes Oel, das bei 130° siedet; seine Constitution ist die folgende:



Nebenbei bildet sich bei dieser Reaction das Acetophoron, $C_9H_{14}O$, gelbliche Krystalle, die bei 28° schmelzen und bei 196° sieden; es entsteht durch weitere Condensation von Aceton mit Mesitäther und hat wahrscheinlich folgende Constitution:

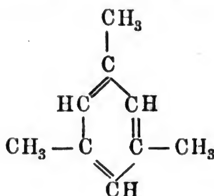


Wird Aceton mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so entsteht Mesitylen, C_9H_{12}:



$$3\,C_3H_6O = C_9H_{12} + 3\,H_2O$$

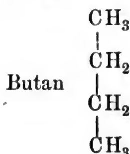
Dieser Kohlenwasserstoff gehört der aromatischen Reihe an und wird da beschrieben werden; er ist Trimethylbenzol:



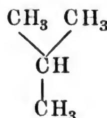
Butylgruppe.

Die Verbindungen mit vier Atomen Kohlenstoff leiten sich von den folgenden zwei isomeren Kohlenwasserstoffen ab:

Butan



Trimethylmethan



Von dem Butan deriviren primäre und secundäre Verbindungen, und von dem Trimethylmethan primäre und tertiäre.

Derivate des Butans.

Das Butan oder Diäthyl, C_4H_{10}, ist ein farbloses, mit leuchtender Flamme brennendes Gas, welches sich bei $+1^0$ zu einer farblosen, sehr beweglichen Flüssigkeit verdichtet, welche das spec. Gewicht 0·600 hat. Dieser Kohlenwasserstoff findet sich in dem flüchtigsten Theil des amerikanischen Steinöls und der Destillationsproducte von Cannel- und Bogheadkohle. Künstlich erhält man ihn aus Aethyljodid, welches man mit der erforderlichen Menge von blankem Zink und mit seinem gleichen Volum reinen, trocknen Aethers gemischt, einige Stunden auf 100^0 erhitzt, wobei das Zink vollständig aufgelöst wird, indem die Hälfte des Aethyljodids sich in Zinkäthyl verwandelt. Man erhitzt dann einige Stunden auf 130^0 bis 140^0, kühlt dann die Röhren in Eiswasser ab, öffnet die Spitze und fängt das Butan, das man durch gelindes Erwärmen austreibt, in einem Gasometer auf. Mischt man es mit seinem gleichen Volum Chlor und setzt das Gemenge dem Tageslichte aus, so entstehen flüssige Chlorsubstitutionsproducte, worunter Butylchlorid, C_4H_9Cl, welches sich mit Kaliumacetat und Eisessig erhitzt, in Butylacetat, $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$, verwandelt. Durch Einwirkung von Aetzbaryt oder Kalilauge erhält man daraus Butylalkohol, der durch Oxydation mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat Buttersäure liefert.

Die so dargestellten Verbindungen sind bis jetzt noch nicht im reinen Zustande erhalten worden. Dagegen lässt sich der primäre Butylalkokol leicht auf dieselbe Weise aus Buttersäure gewinnen, wie der Propylalkohol aus Propionsäure. Ein trocknes Gemenge von Calciumbutyrat und Calciumformiat giebt beim Erhitzen den bei 75^0 siedenden Butyraldehyd, welcher durch Behandlung mit Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure in Butylalkohol übergeht, eine geistig riechende Flüssigkeit, welche bei 115^0 siedet. Mit Jod und Phosphor zusammengebracht, erhält man daraus das bei 129^0 siedende Butyljodid, C_4H_9J. Auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemenge von Butyrylchlorid und Buttersäure kann Butylalkohol dargestellt werden.

Das Löffelkrautöl (von *Cochlearia officinalis*) besteht aus Butylsenföl, $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\CS\end{matrix}\right\}N$; es siedet bei 160° und schmeckt und riecht stechend scharf.

Buttersäure, $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}O$, kommt neben anderen fetten Säuren als Glycerid in der Butter vor, und findet sich auch im Schweiss, in der Fleischflüssigkeit und dem Safte der Laufkäfer. Am besten erhält man diese Säure aus Zucker, welcher in wässeriger Lösung mit faulem Käse versetzt sich zuerst in Milchsäure verwandelt, welche dann in Buttersäure übergeht.

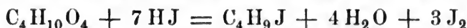
Diese eigenthümliche Gährung findet nur in neutraler Lösung statt, man setzt daher Kreide zu, um die entstehende Säure abzustumpfen. Eine gute Vorschrift ist folgende: Man löst 3 Kilogramme Rohrzucker und 15 Gramm Weinsäure in 13 Kilogr. siedendem Wasser und setzt nach einigen Tagen etwa 120 Grm. faulen Käse in 4 Kilogr. saurer Milch vertheilt und $1\frac{1}{2}$ Kilogr. Kreide hinzu und lässt das Ganze einer Temperatur von 30 bis 35° einige Wochen lang ausgesetzt. Nach etwa 10 Tagen ist die Flüssigkeit zu einer breiartigen Masse, die aus Calciumlactat besteht, gestanden; bald wird sie aber wieder dünnflüssig, indem sich unter Entwicklung von Wasserstoff und Kohlendioxid Calciumbutyrat bildet. Um daraus Buttersäure zu gewinnen, setzt man eine Lösung von 4 Kilogr. krystallisirter Soda hinzu, filtrirt von Calciumcarbonat ab, verdampft das Filtrat und zersetzt dann mit Schwefelsäure. Man erhält die Buttersäure als obenauf schwimmende ölige Schicht, welche man mit Calciumchlorid entwässert und dann destillirt.

Die Buttersäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 162° siedet und durchdringend sauer riecht; in Gegenwart von Ammoniak wird der Geruch unangenehm schweissartig. Sie ist in Wasser löslich, wird aber durch leichtlösliche Salze aus dieser Lösung wieder als Oelschicht abgeschieden. Von den Salzen ist das Calciumsalz, $\left.\begin{matrix}C_4H_7O_2\\C_4H_7O_2\end{matrix}\right\}Ca$, besonders charakteristisch, welches in kaltem Wasser löslicher ist als in heissem und sich daher beim Erhitzen einer kalt gesättigten Lösung in glänzenden Krystallblättchen ausscheidet.

Aethylbutyrat, $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, erhält man durch Destillation von Natriumbutyrat mit Schwefelsäure und Alkohol als farblose, bei 119° siedende Flüssigkeit, welche angenehm obstartig

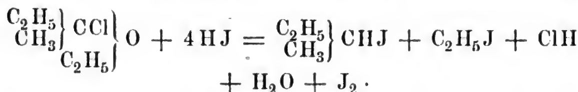
riecht und zur Darstellung von künstlichem Rum u. s. w. dient. Denselben Aether erhält man, wenn man mit Aethyljodid auf Natriumessigäther einwirkt (vergl. daselbst).

Secundärer Butylalkohol oder Aethylmethylcarbinol, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}CH.OH$. Das Jodid dieses Alkohols entsteht, wenn man Erythrit, $C_4H_{10}O_4$, einen vierwerthigen Alkohol, mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzt; diese Bildung ist ganz entsprechend der des secundären Propyljodids aus Glycerin:



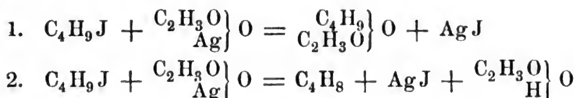
$$C_4H_{10}O_4 + 7\,HJ = C_4H_9J + 4\,H_2O + 3\,J_2$$

Ferner entsteht dieses Jodid, wenn Aethylchloräther (vergl. bei Diäthyläther) mit rauchender Jodwasserstoffsäure in verschlossenen Gefässen erhitzt wird, wobei neben diesem Jodid sich Aethyljodid, Chlorwasserstoff, Wasser und freies Jod bilden:



$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}CCl\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 4\,HJ = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}CHJ + C_2H_5J + ClH + H_2O + J_2.$$

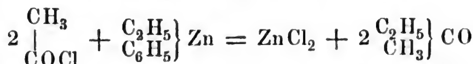
Das secundäre Butyljodid siedet bei 119°; erhitzt man dasselbe mit Silberacetat und Eisessig, so verwandelt sich ein Theil in das Acetat und ein anderer zersetzt sich in Jodwasserstoff und Butylen:



$$1.\quad C_4H_9J + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Ag\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_4H_9\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + AgJ$$

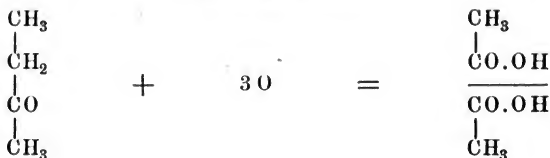
$$2.\quad C_4H_9J + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Ag\end{matrix}\right\}O = C_4H_8 + AgJ + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Das secundäre Butylacetat riecht angenehm obstartig und siedet bei 111°; erhitzt man es mit concentrirter Kalilauge, so erhält man das Aethylmethylcarbinol als eine farblose, angenehm geistig riechende Flüssigkeit, welche bei 99° siedet. Mit einer Lösung von Kaliumbichromat in kalter verdünnter Schwefelsäure behandelt wird es zu Aethylmethylketon, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}CO$, oxidirt, eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 81° siedet und auch durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Zinkäthyl sich bildet:



$$2\begin{matrix}CH_3\\|\\COCl\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn = ZnCl_2 + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}CO$$

Wird dieses Keton mit obiger Oxydationsflüssigkeit erhitzt, so liefert es als einziges Product Essigsäure:



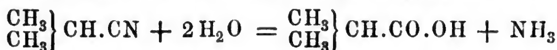
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + 3O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO.OH \\ \hline CO.OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

2. Derivate des Trimethylmethans.

Isobutylalkohol, Gährungsbutylalkohol, $CH(CH_3)_2.CH_2OH$, kommt in denselben Fuselölen, wie der Propylalkohol, vor und findet sich darin in grösserer Menge, als der letztere. Zu seiner Reindarstellung nimmt man den nach wiederholter fractionirter Destillation zwischen 105° und 115° siedenden Antheil, stellt daraus mit Jod und Phosphor das Jodid dar, welches man leicht durch wiederholte Destillation von dem noch beigemischten Propyljodid und Amyljodid befreien kann.

Das Isobutyljodid siedet bei 121°. Indem man diese Verbindung dann in das Acetat verwandelt und diesen Aether mit Aetzkali zersetzt, erhält man den Isobutylalkohol als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 109° siedet und durchdringend nach Fuselöl riecht. Die Derivate dieses Alkohols werden auf ähnliche Weise gewonnen, wie die entsprechenden Aethylverbindungen und sind denselben sehr ähnlich. Bei der Oxydation giebt der Isobutylalkohol die

Isobuttersäure, $CH(CH_3)_2.CO.OH$, welche auch fertig gebildet in dem Johannisbrot (den Früchten von *Ceratonia siliqua*) enthalten ist; sie ist eine bei 153° siedende Flüssigkeit, die der gewöhnlichen Buttersäure ähnlich, doch weniger unangenehm riecht und sich von derselben ausser dem niedrigeren Siedepunkt hauptsächlich durch ihr Calciumsalz unterscheidet, das in Prismen krystallisirt und sich viel leichter in heissem, als in kaltem Wasser löst. Die Isobuttersäure ist synthetisch auf zweierlei Art erhalten worden; ihr Nitril bildet sich, wie schon oben angeführt, bei der Einwirkung von Kaliumcyanid auf secundäres Propyljodid; mit Kalilauge erhitzt liefert dieses Nitril Isobuttersäure:



$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} CH.CN + 2H_2O = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} CH.CO.OH + NH_3$$

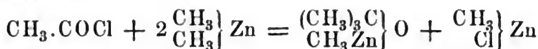
Den Aethyläther dieser Säure erhält man, wenn man das

Product der Einwirkung von Natrium auf Essigäther mit Methyljodid behandelt:



$$CHNa_2.CO.OC_2H_5 + 2\,CH_3J = CH(CH_3)_2CO.OC_2H_5$$

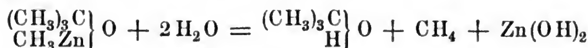
Tertiärer Butylalkohol oder Trimethylcarbinol, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}COH$. Wenn man ein Molecül Zinkmethyl vorsichtig mit zwei Molecülen Acetylchlorid mischt und dann destillirt, so erhält man, wie schon erwähnt, das Dimethylketon, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CO$; bringt man aber allmählich 2 Molecüle Zinkmethyl mit einem Molecüle Acetylchlorid zusammen, und lässt die Mischung einige Tage ruhig stehen, so bilden sich farblose Krystalle, indem sich 1 Molecül Zinkmethyl zu Aceton hinzuaddirt, ähnlich wie derselbe sich mit einem Molecül Wasserstoff zu secundärem Propylalkohol vereinigt. Die folgende Gleichung stellt diesen Vorgang dar:



$$CH_3.COCl + 2\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Zn = \left.\begin{matrix}(CH_3)_3C\\CH_3Zn\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right\}Zn$$

Dieselbe Verbindung entsteht durch Einwirkung von Carbonylchlorid auf Zinkmethyl.

Bringt man diese Krystalle mit Wasser zusammen, so entweicht Sumpfgas und es bildet sich Trimethylcarbinol, indem die einwerthige Gruppe $ZnCH_3$ durch Wasserstoff ersetzt wird:

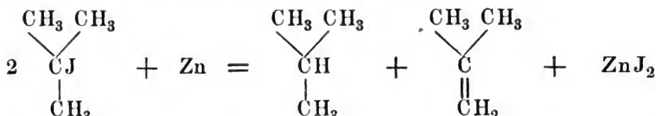


$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_3C\\CH_3Zn\end{matrix}\right\}O + 2\,H_2O = \left.\begin{matrix}(CH_3)_3C\\H\end{matrix}\right\}O + CH_4 + Zn(OH)_2$$

Um den Alkohol zu isoliren, destillirt man und versetzt das Destillat mit Pottasche, durch welche der Alkohol als aufschwimmende leichte Schicht abgeschieden wird, welche man über Aetzbaryt trocknet und rectificirt. Das wasserfreie Trimethylcarbinol bildet grosse farblose Krystalle, schmilzt bei 25° und siedet bei 82°; es riecht eigenthümlich nach Weingeist und Campher. Leitet man unter guter Abkühlung gasförmigen Jodwasserstoff in Trimethylcarbinol, so bildet sich das tertiäre Butyljodid, $(CH_3)_3CJ$, eine farblose, schwere Flüssigkeit, welche bei 99° siedet und mit feuchtem Silberoxid zusammengebracht wieder in den Alkohol übergeht. Bringt man das Jodid mit Silberacetat und Essigsäure zusammen, so erhält man das Acetat des tertiären Butyls, $\left.\begin{matrix}CH_3C\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$, eine farblose

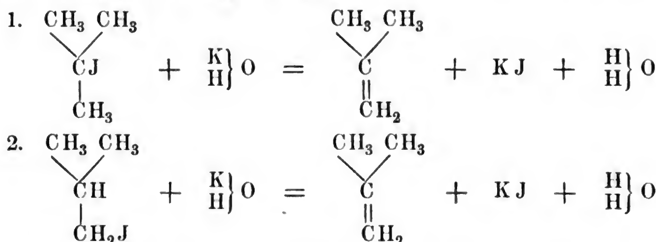
Flüssigkeit, welche bei 96° siedet und nach Essigsäure und Pfefferminze riecht.

In Gegenwart von Zink und Wasser wird das tertiäre Jodid zersetzt und es entweicht ein Gemenge von **Trimethylmethan**, $(CH_3)_3CH$, und **Pseudobutylen**, C_4H_8:

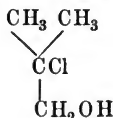


Beide Gase kann man leicht trennen, indem man sie durch Brom leitet, welches sich mit dem Butylen zu einer Flüssigkeit verbindet, während das Trimethylmethan unabsorbirt hindurchgeht. Der letztere Kohlenwasserstoff unterscheidet sich von dem isomeren Butan dadurch, dass er sich erst bei — 17° zu einer Flüssigkeit verdichtet; wirkt man mit Chlor darauf ein, so erhält man wieder tertiäres Butylchlorid, welches auch entsteht, wenn man Isobutyljodid mit Chlorjod behandelt.

Das Pseudobutylen bildet sich auch, wenn man tertiäres Butyljodid oder das primäre Isobutyljodid mit einer Lösung von Aetzkali in Weingeist erhitzt:



Das Pseudobutylen verbindet sich leicht mit Jodwasserstoff, wodurch wieder tertiäres Butyljodid entsteht. Auch mit verdünnter Schwefelsäure vereinigt es sich; destillirt man die so erhaltene Lösung mit Wasser, so geht Trimethylcarbinol über. Schüttelt man das Gas mit einer wässerigen Lösung von unterchloriger Säure, so wird es absorbirt und man erhält das sogenannte **Pseudobutylenchlorhydrin**:



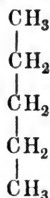
das man betrachten kann als einfach chlorirten Isobutylalkohol; es lässt sich auch leicht in diesen primären Alkohol überführen, wenn man es in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammenbringt. Wie man sieht, ist es durch diese Reactionen möglich, die tertiären Butylverbindungen in primäre Isobutylverbindungen und umgekehrt letztere in erstere überzuführen.

Bei der Oxydation liefert das Trimethylcarbinol Essigsäure und Propionsäure.

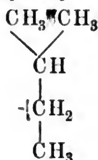
Amyl- oder Pentylgruppe.

Der Theorie nach sind drei isomere Kohlenwasserstoffe von der Formel C_5H_{12} möglich, die alle auch bekannt sind:

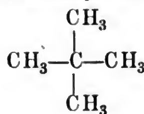
Pentan



Dimethyläthylmethan



Tetramethylmethan



1. Derivate des Pentans.

Das Pentan ist eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche bei 39° siedet und im amerikanischen Steinöl und den Destillationsproducten von Boghead- und Cannelkohle vorkommt; leitet man Chlor in den Dampf desselben, so erhält man ein Gemisch von primärem und secundärem Pentylchlorid, das durch bekannte Reactionen in die betreffenden Alkohole übergeführt werden kann.

Der primäre Pentylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O$, den man aus Pentylsäure auf dieselbe Weise dargestellt hat, wie den Butylalkohol aus Butylsäure, ist eine farblose, nach Fuselöl riechende Flüssigkeit, die bei 137° siedet.

Die Pentylsäure, $\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\H\end{matrix}\right\}O$, erhält man, wenn man das durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Butyljodid erhaltene Pentonitril, C_4H_9CN, mit Kalilauge erhitzt, oder auch, wenn man das aus Pentan erhaltene Gemisch der Alkohole mit verdünnter Chromsäure oxydirt, wobei diese Säure neben Methylpropylketon sich bildet. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 186° siedet.

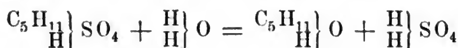
Methylpropylcarbinol, $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3\end{matrix}\right\}CH.OH$. Diesen secundären Alkohol erhält man am besten aus dem Isoamylen, C_5H_{10}, welches später beschrieben werden wird. Derselbe verbindet sich leicht mit Jodwasserstoff zu dem bei 146° siedenden secundären Pentyljodid, $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3\end{matrix}\right\}CHJ$, welches mit Silberacetat den entsprechenden Essigäther liefert, aus welchem durch Einwirkung von Aetzkali das Methylpropylcarbinol erhalten wird; dasselbe siedet bei 120° und liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat das bei 102° siedende Methylpropylketon, $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3\end{matrix}\right\}CO$, welches bei weiterer Oxydation Propionsäure und Essigsäure giebt. Dieses Keton entsteht auch, wenn man ein Gemenge von Calciumbutyrat und Natriumacetat destillirt; mit Wasser und Natrium behandelt geht es wieder in den Alkohol über.

2. Derivate des Dimethyläthylmethans, $CH\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right.$.

Diese Verbindungen sind schon lange bekannt und sehr ausführlich untersucht; der Ausgangspunkt für die Gewinnung derselben ist

Der primäre Amylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\H\end{matrix}\right\}O$, welcher den Hauptbestandtheil der meisten Fuselöle ausmacht und namentlich in dem aus Fruchtbranntwein und Kartoffelbranntwein in reichlicher Menge vorkommt (Amylum, Stärkmehl).

Man erhält ihn daraus leicht durch fractionirte Destillation als farblose, etwas ölige Flüssigkeit, welche unangenehm durchdringend riecht und brennend schmeckt. In Wasser ist er nur wenig löslich; er siedet bei 132⁰ und erstarrt bei — 20⁰. Der Amylalkohol dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links; dieses Drehungsvermögen ist jedoch sehr ungleich je nach der Darstellung und dem Herkommen des Alkohols; es beruht dies darauf, dass der gewöhnliche Amylalkohol ein Gemisch ist aus einem optisch wirksamen und einem inactiven, von welchen der letztere gewöhnlich vorherrscht. Man kann beide Modificationen trennen, indem man den Alkohol mit Schwefelsäure mischt und daraus dann Baryumamylsulfat darstellt; das aus dem activen Alkohol dargestellte Salz ist viel löslicher, als das aus dem optisch unwirksamen, und es lassen sich daher beide leicht durch wiederholte Krystallisation trennen. Aus den Baryumsalzen erhält man die Alkohole, indem man erst mittelst Soda die Natriumsalze darstellt und dieselben mit einem Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure erhitzt:



$$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}SO_4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4$$

Diese beiden Modificationen unterscheiden sich nicht bloss durch ihre physikalischen Eigenschaften, sondern auch durch ihre chemischen; der inactive Alkohol giebt bei der Oxydation nur Valeriansäure, während der active ausserdem noch Essigsäure und Kohlendioxid liefert. Worauf diese Verschiedenheit beruht, ist noch unaufgeklärt.

Amylchlorid, $C_5H_{11}Cl$, erhält man durch Erhitzen von Amylalkohol mit concentrirter Salzsäure als farblose Flüssigkeit, welche bei 102⁰ siedet.

Amylbromid und *Amyljodid* bilden sich leicht, wenn man Amylalkohol mit Phosphor und Brom oder Jod zusammenbringt. Es sind farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, von denen die erstere bei 121⁰ und die zweite bei 147⁰ siedet.

Bringt man Amyljodid mit Zink und Salzsäure zusammen oder erhitzt man es mit Zink und Wasser in verschlossenen Gefässen auf 150⁰, so bildet sich das *Dimethyläthylmethan*, $CH\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right. = C_5H_{12}$, gewöhnlich *Amylwasserstoff* genannt, eine leicht bewegliche, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 30⁰ siedet und auch im amerikanischen Steinöl enthalten ist.

Der Amyläther oder Amyloxid, $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$, ist eine bei 176⁰ siedende Flüssigkeit, welche durch Destillation von Amylalkohol mit Schwefelsäure, so wie durch Einwirkung von Amyljodid auf Natriumamylat, $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\Na\end{matrix}\right\}O$, erhalten werden kann; ferner bildet sich diese Verbindung, wenn man Amylalkohol mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Amyljodid in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit auf 200⁰ erhitzt; es bildet sich hierbei Diamyläther und Jodwasserstoff, welcher letztere wieder auf Amylalkohol einwirkt und Amyljodid erzeugt, so dass eine kleine Menge des Jodid genügt, um eine grosse Menge von Amylalkohol in den Aether überzuführen; die Reaction kommt zu Ende, wenn eine gewisse Menge Wasser gebildet ist, da verdünnte Jodwasserstoffsäure keine Einwirkung auf Amylalkohol hat.

Aethylamyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$, siedet bei 112⁰ und entsteht, wenn Amyljodid oder Amylchlorid mit Natriumäthylat oder auch einer Lösung von Aetzkali in Weingeist erhitzt wird; ebenso durch Einwirkung von Aethyljodid auf Natriumamylat; ferner wenn man Amylalkohol mit Schwefelsäure erhitzt und Weingeist zufliessen lässt oder umgekehrt zu erhitzter Aethylschwefelsäure Amylalkohol bringt.

Amylnitrit, $C_5H_{11}NO_2$, erhält man durch Sättigen von Amylalkohol mit Stickstofftrioxid; es ist eine farblose, bei 99⁰ siedende Flüssigkeit, die eigenthümlich beklemmend riecht und dessen Dampf in geringer Menge eingeathmet beschleunigten Herzschlag und Blutandrang nach dem Kopf erzeugt.

Amylnitrat, $C_5H_{11}NO_3$, wird am besten dargestellt, indem man 1 Vol. gewöhnliche Salpetersäure mit 3 Vol. concentrirter Schwefelsäure vermischt und zu der durch Eis und Kochsalz abgekühlten Mischung allmählich 1 Vol. Amylalkohol unter Umrühren zusetzt. Das Amylnitrat scheidet sich als ölige Schicht ab; es ist eine farblose, nach Wanzen riechende Flüssigkeit, die bei 148⁰ siedet; das Einathmen des Dampfes erzeugt Beklemmungen und Kopfschmerzen.

Amylacetat, $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$, wird durch Destillation von Amylalkohol mit Natriumacetat und Schwefelsäure erhalten; es ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei 140⁰ siedet, angenehm

nach Bergamottbirnen riecht und in der Parfümerie und Conditorei unter dem Namen Birnöl Verwendung findet.

Amylamin, $C_5H_{11}NH_2$, bildet sich auf dieselbe Weise wie Aethylamin; es ist eine farblose, bei 95⁰ siedende Flüssigkeit, die bei 95⁰ siedet, ammoniakalisch riecht und sehr ätzend ist. In Wasser löst es sich in jedem Verhältniss auf; die Lösung reagirt stark alkalisch und giebt dieselben Reactionen mit Metallsalzen, wie Aethylamin.

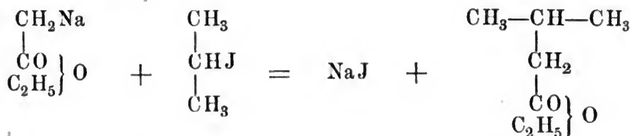
Mit Chloroform und einer alkoholischen Aetzkalilösung zusammengebracht giebt es Amylcarbylamin, $C_5H_{11}NC$, eine farblose Flüssigkeit, die bei 137⁰ siedet, bitter schmeckt und betäubend, an Blausäure erinnernd, riecht. Mit Säuren zerfällt es wie alle Carbylamine, und giebt Ameisensäure und Amylamin. Auch durch Einwirkung von Silbercyanid aus Amyljodid entsteht diese Verbindung neben dem isomeren Capronitril, $C_5H_{11}CN$, das man am besten erhält durch Destillation von Kaliumamylsulfat mit Kaliumcyánid. Dasselbe siedet bei 146⁰, riecht eigenthümlich durchdringend und giebt mit Alkalien erhitzt Capronsäure.

Valeraldehyd, $C_5H_{10}O$. Zur Darstellung dieser Verbindung bringt man in eine Retorte ein Gemisch von 4 Theilen Wasser und 5 Theilen Kaliumbichromat und lässt dazu ein Gemisch von 1 Theil Amylalkohol mit 4 Theilen Schwefelsäure zufliessen. Unter heftiger Reaction destillirt der Aldehyd gemischt mit etwas Valeriansäure und Amylvalerat über; man schüttelt das Destillat mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit, wobei sich eine krystallinische Verbindung, $2\left(C_5H_{10}O + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}SO_3\right) + H_2O$, bildet, welche abgepresst und mit warmem Wasser umkrystallisirt wird. Durch Destillation mit einer concentrirten Sodalösung werden diese Krystalle zersetzt und es geht das Valeraldehyd als ölige Flüssigkeit über, welche fruchtartig und erstickend riecht und bei 98⁰ siedet. Mit frei werdendem Wasserstoff verbindet es sich zu Amylalkohol; durch weitere Oxydation wird es leicht in Valeriansäure verwandelt.

Valeriansäure, $\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\H\end{matrix}\right\}O$, findet sich in der Wurzel von *Valeriana officinalis* und *Angelica Archangelica*, in den Beeren und der Rinde des Schneeballs (*Viburnum opulus*) und im Thran von *Delphinus globiceps*. Aus der Baldrianwurzel erhält man sie leicht durch Destillation mit Wasser. Am

besten stellt man sie aus Amylalkohol dar, in ähnlicher Weise wie ihren Aldehyd, nur dass man das Destillationsgefäss mit einer aufsteigenden Kühlröhre verbindet, so dass der verdampfende Aldehyd zurücktropfen muss und wieder mit der Oxydationsmischung in Berührung kommt. Man destillirt schliesslich ab, sättigt mit Soda, wobei Amylvalerat ungelöst bleibt; die wässerige Lösung wird verdampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wodurch sich die Säure als aufschwimmende ölige Schicht abscheidet, die man mit Calciumchlorid entwässert und rectificirt.

Die Valeriansäure ist eine dünne ölige Flüssigkeit, die durchdringend sauer und nach faulem Käse riecht. Sie siedet bei 175°. Mit wenig Wasser verbindet sie sich zu einem Hydrate, $C_5H_{10}O_2 + H_2O$, das ohne Zersetzung destillirt; sie löst sich in 30 Theilen Wasser auf. Synthetisch erhält man Valeriansäure durch Erhitzen von secundärem Propyljodid mit Natriumessigäther:



Man erhält so Aethylvalerat, das durch Alkalien leicht zersetzt wird. Ferner bildet sich diese Säure aus Isobutylalkohol, wenn man Natriumisobutylsulfat mit Kaliumcyanid destillirt, wobei das bei 125° siedende Valeronitril, C_5H_9N, entsteht, welches mit Alkalien erhitzt Valeriansäure giebt.

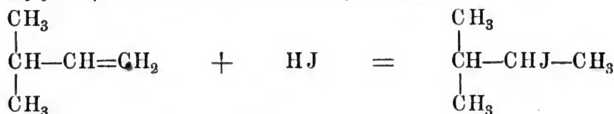
Die Salze der Valeriansäure sind meist in Wasser löslich; im trocknen Zustande sind sie geruchlos, im feuchten riechen sie nach der Säure. Die der Alkalimetalle sind zerfliesslich.

Der optisch active Amylalkohol liefert bei der Oxydation neben Kohlendioxid und Essigsäure eine Valeriansäure, die sich von der eben beschriebenen dadurch unterscheidet, dass sie optisch activ ist und schon bei 170° siedet. Diese optisch active Säure entsteht auch bei der Oxydation und Fäulniss von Eiweisskörpern und ist daher im alten Käse enthalten. Ihre Salze gleichen vollständig der der inactiven Säure mit Ausnahme des Baryumsalzes, welches eine amorphe, glasige Masse bildet, während das der inactiven Säure leicht in grossen Blättern krystallisirt.

Zinkvalerat, $(C_5H_9O_2)_2Zn$, bildet blättrige Krystalle und ist ziemlich schwierig in Wasser, leichter in Alkohol löslich. Es wird als Arzneimittel gebraucht. Silbervalerat, $C_4H_9O_2Ag$, ist ein weisser Niederschlag, der aus kochendem Wasser leicht umkrystallisirt werden kann.

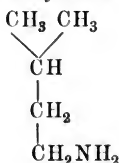
Amylvalerat, $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_9O \end{matrix}\right\} O$, bildet sich neben Valeriansäure bei der Oxydation des Amylalkohols. Dieser Aether siedet bei 188°, riecht angenehm nach Aepfeln und findet in der Conditorei als Aepfelöl Verwendung.

Secundärer Amylalkohol, Methylisopropylcarbinol, $\left.\begin{matrix} (CH_3)_2CH \\ CH_3 \end{matrix}\right\} CH.OH$. Durch Einwirkung von Zinkchlorid auf Amylalkohol wird demselben Wasser entzogen und es bildet sich der Kohlenwasserstoff Amylen, C_5H_{10}, der sich mit rauchender Jodwasserstoffsäure leicht zu secundärem Amyljodid, welches bei 130° siedet, verbindet:

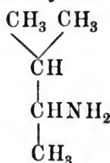


Dieses Jodid bildet mit Silbersalzen zusammengebracht leicht zusammengesetzte Aether, doch zerfällt ein grosser Theil dabei in Amylen und Jodwasserstoff. Das Acetat siedet bei 125° und riecht ätherisch; aber ganz verschieden von dem primären Amylacetat. Bringt man das Jodid mit Silberoxid und Wasser zusammen, so bildet sich Methylisopropylcarbinol nebst wenig Amylen. Der secundäre Alkohol siedet bei 108° und riecht nicht nach Fuselöl und zerfällt beim Erhitzen auf 200° in Wasser und Amylen; man bezeichnet ihn dieses Verhaltens wegen auch als Amylenhydrat. Lässt man das secundäre Amyljodid auf Silbercyanat einwirken, so bildet sich das entsprechende Carbonylamin, das durch Alkalien in Isoamylamin übergeführt wird. Die Isomerie dieser Verbindung mit Amylamin ergiebt sich aus den Formeln:

Amylamin



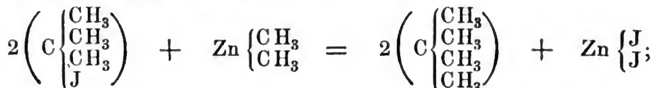
Isoamylamin



Das Isoamylamin siedet bei 78·5⁰, riecht ammoniakalisch, löst sich in Wasser, reagirt stark alkalisch, fällt Metallsalze u. s. w., wie das Amylamin.

Aethyldimethylcarbinol, $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}COH$. Dieser tertiäre Alkohol entsteht aus Zinkmethyl und Propionylchlorid, in analoger Weise, wie Trimethylcarbinol. Es ist eine dicke, bei 100⁰ siedende Flüssigkeit, die bei der Oxydation nur Essigsäure liefert.

Tetramethylmethan, $C(CH_3)_4$, entsteht durch Einwirkung von Zinkmethyl auf tertiäres Butyljodid:



$$2\left(C\begin{cases}CH_3\\ CH_3\\ CH_3\\ J\end{cases}\right) + Zn\begin{cases}CH_3\\ CH_3\end{cases} = 2\left(C\begin{cases}CH_3\\ CH_3\\ CH_3\\ CH_3\end{cases}\right) + Zn\begin{cases}J\\ J\end{cases};$$

ferner bildet es sich, wenn auf das durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Aceton erhaltene Methylchloracetol, $(CH_3)_2CCl_2$, mit Zinkmethyl einwirkt. Es ist eine bei + 9·5⁰ siedende Flüssigkeit, die bei — 20⁰ zu einer farblosen Masse erstarrt.

Hexylgruppe.

Von einwerthigen Verbindungen mit 6 Atomen Kohlenstoff (ἕξ, sechs) findet sich ein primärer Hexylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\ H\end{matrix}\right\}O$, in kleiner Menge im Weintrebernfuselöl; derselbe riecht dem Amylalkohol ähnlich und siedet bei 151⁰. Ein wahrscheinlich damit isomerer Alkohol ist aus Hexan, C_6H_{14}, dargestellt worden. Dieser Kohlenwasserstoff, der auch Hexyl- oder Caproyl-

wasserstoff genannt wird, findet sich in reichlicher Menge im amerikanischen Steinöl und den Destillationsproducten der Cannel- und Bogheadkohle. Rein erhält man denselben durch Einwirkung von Natrium auf Propyljodid oder durch Einwirkung von freiwerdendem Wasserstoff auf das weiter unten beschriebene secundäre Hexyljodid. Mit Chlor behandelt giebt das Hexan ein Gemisch von primärem und secundärem Hexylchlorid, das zwischen 120⁰ bis 130⁰ siedet und sich nicht durch fractionirte Destillation zerlegen lässt. Durch Erhitzen desselben mit Kaliumacetat und Eisessig in verschlossenen Gefässen bilden sich die Essigäther der zwei Alkohole, aus denen man durch Einwirkung von weingeistiger Kalilösung die Alkohole erhält und durch Destillation von einander trennt.

Erhitzt man das Gemenge der Hexylchloride mit alkoholischer Kalilösung, so bildet sich hauptsächlich Hexylen, C_6H_{12}, und in kleinerer Menge Aethylhexyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_{13}\end{matrix}\right\}O$, der bei 133^0 siedet:

$$1.\quad C_6H_{13}Cl + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C_6H_{12} + H_2O + KCl$$

$$2.\quad C_7H_{13}Cl + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_{13}\end{matrix}\right\}O + H_2O + KCl$$

Die übrigen primären Hexylverbindungen entsprechen, so weit sie untersucht sind, ganz denen der anderen primären Verbindungen.

Secundärer Hexylalkohol oder Methylbutylcarbinol, $CH.OH\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right.$. Der sechswerthige Alkohol Mannit, $C_6H_8(OH)_6$, wird durch rauchende Jodwasserstoffsäure zu secundärem Hexyljodid reducirt; dieses Jodid siedet bei 165·5⁰. Mit Silberoxid und Wasser zusammengebracht entsteht daraus der secundäre Alkohol neben Hexylen und secundärem Hexyläther:

$$1.\quad C_6H_{13}J + AgOH = C_6H_{12} + AgJ + H_2O$$
$$2.\quad C_6H_{13}J + AgOH = C_6H_{14}O + AgJ$$
$$3.\quad 2\,C_6H_{13}J + 2\,AgOH = \left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\C_6H_{13}\end{matrix}\right\}O + 2\,AgJ + H_2O$$

Das Methylbutylcarbinol siedet bei 136⁰; mit verdünnter Chromsäure oxydirt giebt es zuerst

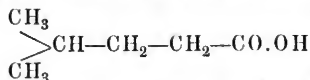
Methylbutylketon, $CO\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right.$, eine angenehm riechende und bei 127⁰ siedende Flüssigkeit, welche durch weitere Oxy-

dation in Essigsäure und Buttersäure zerfällt. Dieselben Oxydationsproducte liefert auch der aus Hexan gewonnene secundäre Alkohol.

Capronsäure, $\left.\begin{array}{r}C_6H_{11}O\\H\end{array}\right\}O$, findet sich im Pflanzenreich in *Satyrium hircinum* und in reichlicher Menge im Fruchtfleisch von *Gingko biloba*. Neben Buttersäure, Caprylsäure und Caprinsäure *) kommt sie im Cocosnussöl, in der Kuh- und Ziegenbutter vor; ferner hat man sie im menschlichen Schweiss und in der rohen Gährungsbuttersäure aufgefunden.

Am besten scheidet man diese Säuren aus dem Cocosnussöl ab, worin sie als Aether des Glycerins, $C_3H_7(OH)_3$, vorkommen. Man kocht das Oel mit Kalilauge und setzt dann Schwefelsäure zu und destillirt, wobei die flüchtigen Säuren mit dem Wasserdampf übergehen. Das Destillat wird mit Aetzbaryt neutralisirt und die Baryumsalze durch Umkrystallisiren getrennt. Am schwersten löslich ist das Caprinat, das sich daher zuerst ausscheidet, später krystallisirt das Caprylat und zuletzt Capronat. Die so erhaltenen Salze werden durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und dann daraus durch Salzsäure die Säuren abgeschieden. Die Capronsäure riecht sauer nach Schweiss und siedet bei 203⁰.

Eine damit isomere Säure erhält man aus dem Capronitril, dessen Bildung schon bei den Amylverbindungen erwähnt worden ist und das man mit weingeistiger Kalilösung so lange kocht, als noch Ammoniak entweicht; die Flüssigkeit wird dann eingedampft und der Salzrückstand mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die so dargestellte Capronsäure siedet bei 195⁰, riecht sauer nach Schweiss und dreht die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach rechts; die natürlich vorkommende ist optisch unwirksam. Die Constitution dieser Säure ergiebt sich aus der Constitution der Amylverbindungen als:

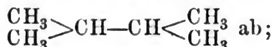


Sie leitet sich daher von dem bei den Paraffinen erwähnten Kohlenwasserstoff Dimethylpropylmethan ab; man erhält denselben durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von

*) Die Namen dieser Säuren sind von *capra*, die Ziege, abgeleitet, da sie in der Ziegenbutter aufgefunden worden sind und eigenthümlich schweiss- und bocksartig riechen.

Aethyljodid und Isobutyljodid als bei 62° siedende, dem Hexan sehr ähnliche Flüssigkeit, welche nach dieser Bildungsweise gewöhnlich als Aethylbutyl bezeichnet wird. Primäre oder secundäre Verbindungen, welche sich von diesem Kohlenwasserstoff ableiten lassen, sind nicht bekannt, wohl aber ein tertiärer Alkohol, das Dimethylpropylcarbinol, $COH\begin{cases}CH_3\\CH_3\\C_3H_7\end{cases}$, eine dicke, farblose Flüssigkeit, die dem Trimethylcarbinol ähnlich riecht und bei 115° siedet und die sich durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Butyrylchlorid bildet. Ein anderer tertiärer Hexylalkohol, das Diäthylmethylcarbinol, $COH\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\CH_3\end{cases}$, entsteht, wenn Zinkäthyl mit Acetylchlorid zusammengebracht wird; letztere Verbindung ist der ersteren sehr ähnlich und siedet bei 120°. Ein dritter endlich, das Dimethylisopropylcarbinol, $COH\begin{cases}CH(CH_3)_2\\(CH_3)\end{cases}$, ist aus Zinkmethyl und Isobutyrylchlorid erhalten worden.

Isocapronsäure entsteht auf dieselbe Weise aus secundären Amylverbindungen, wie die Isobuttersäure aus secundären Propylverbindungen, nämlich indem man durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf das Bromid oder Jodid das Isocapronitril darstellt und dasselbe mit Aetzkali zersetzt. Die Isocapronsäure riecht nicht so unangenehm, wie die Capronsäure und unterscheidet sich von letzterer auch durch verschiedene Löslichkeit und Krystallform ihrer Salze. Die Constitution dieser Säure erklärt sich leicht aus der der secundären Amylverbindungen; sie leitet sich, wie auch das Dimethylisopropylcarbinol, aus dem Tetramethyläthan,



$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \text{ ab;}$$

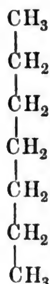
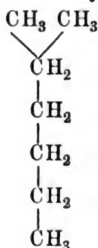
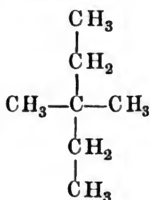
Dieser Kohlenwasserstoff entsteht durch Einwirkung von Natrium auf secundäres Propyljodid; er siedet bei 58°.

Diäthylessigsäure, $(C_2H_5)_2CH.CO.OH$. Diese vierte isomere Capronsäure bildet sich, wenn Aethyljodid auf Natriumessigäther einwirkt, und unterscheidet sich von den beiden anderen ebenfalls durch Geruch und das verschiedene Verhalten der Salze. Es ist leicht einzusehen, dass die letztere Säure als ein Derivat desselben Kohlenwasserstoffs (der noch unbe-

kannt ist) anzusehen ist, von welchem sich auch das Diäthylmethylcarbinol herleitet.

Heptylgruppe.

Man kennt drei isomere Kohlenwasserstoffe, C_7H_{16}, nämlich:

Heptan	Dimethylbutylmethan oder Aethylamyl	Dimethyl-Diäthylmethan
		

Das Heptan findet sich im Steinöl und denselben Steinkohlentheeren, in dem andere Paraffine vorkommen. Rein erhält man es durch Destillation von Azelsäure, $C_9H_{16}O_4$, mit Aetzbaryt, es siedet bei 100·5⁰; der zweite Kohlenwasserstoff entsteht, wenn man Aethyljodid und Amyljodid zusammen mit Natrium behandelt; er siedet bei 91⁰, und der dritte bildet sich aus dem bei Tetramethylmethan erwähntem Methylchloracetol durch Einwirkung von Zinkäthyl; er siedet bei 86⁰. Mit Chlor behandelt geben diese drei Paraffine Chloride, die sich ebenfalls hauptsächlich durch verschiedene Siedepunkte unterscheiden. Aus diesen Chloriden hat man Heptylalkohole und andere Verbindungen dargestellt, von welchen die aus Heptan erhaltenen am besten untersucht sind; wie beim Hexan, erhält man auch hier zwei isomere Alkohole, einen primären, der bei 172⁰ siedet, und einen secundären mit dem Siedepunkt 160⁰. Auch im Weintreberfuselöl scheint ein Heptylalkohol vorzukommen.

Oenanthylaldehyd oder Oenanthol, $C_7H_{14}O$, bildet sich bei der Oxydation des primären Heptylalkohols und

auch, wenn Ricinusöl der trocknen Destillation unterworfen wird. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche durchdringend riecht und bei 152⁰ siedet. Wie alle Aldehyde vereinigt sie sich mit den Bisulfiden der Alkalimetalle zu krystallinischen Verbindungen. Durch Oxydation wird sie in Oenanthylsäure verwandelt.

Oenanthylsäure, $\left.\begin{matrix} C_7H_{13}O \\ H \end{matrix}\right\} O$, siedet bei 219⁰ und riecht schwach sauer; eine damit isomere Säure entsteht, wenn man Natriumessigäther mit Amyljodid behandelt.

Methylpentylketon, $CO\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right.$, erhält man aus dem secundären Heptylalkohol; es siedet bei 152⁰ und liefert bei der Oxydation Essigsäure und Pentylsäure.

Octylgruppe.

Viel besser bekannt als die Heptylverbindungen sind die Verbindungen mit 8 Atomen Kohlenstoff.

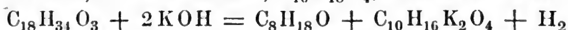
Primärer Octylalkohol, $\left.\begin{matrix} C_8H_{17} \\ H \end{matrix}\right\} O$. Das ätherische Oel aus den Samen des gemeinen Bärenklaus (*Heracleum Spondylium*) und anderer Heracleumarten enthält eine reichliche Menge von Octylacetat nebst etwas weniger Octylcapronat, die man durch fractionirte Destillation leicht trennen kann. Das Octylacetat, $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_8H_{17} \end{matrix}\right\} O$, siedet bei 207⁰; es ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die angenehm nach Apfelsinen riecht und brennend schmeckt. Erwärmt man es mit einer weingeistigen Lösung von Aetzkali, so bildet sich Octylalkohol, eine in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit, die durchdringend aromatisch riecht und bei 191⁰ siedet. Mit gasförmigem Chlorwasserstoff erhitzt entsteht Octylchlorid, $C_8H_{17}Cl$, eine schwach fettartig riechende Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 180⁰ liegt. Das Octyljodid, $C_8H_{17}J$, siedet bei 221⁰; man erhält es, wenn man den Alkohol mit amorphem Phosphor zusammenbringt, nach und nach Jod zusetzt und dann destillirt.

Mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumdichromat erhitzt wird der Alkohol zu Octylsäure, $\left.\begin{matrix} C_8H_{15}O \\ H \end{matrix}\right\} O$, oxydirt;

dieselbe bildet eine strahlig krystallinische Masse, welche bei 17⁰ schmilzt, bei 233⁰ siedet und einen scharf ranzigen Geschmack hat; in der Kälte riecht sie nur schwach, beim Erwärmen aber unangenehm schweissig. Diese Säure hat dieselbe Zusammensetzung, wie die in der Butter und anderen Fetten vorkommende Caprylsäure und zeigt grosse Aehnlichkeit mit derselben. Letztere Säure schmilzt bei 14⁰ und siedet zwischen 236⁰ und 240⁰. Das Aethyloctat, das man durch Vermischen von Octylsäure mit Weingeist und Schwefelsäure erhält, riecht angenehm nach Ananas und siedet bei 205⁰; das Aethylcaprylat ist demselben sehr ähnlich, siedet aber bei 214⁰.

Bringt man Octyljodid mit Zink und Salzsäure zusammen, so erhält man das bei 124⁰ siedende Octan, C_8H_{18}, das sich auch durch Einwirkung von Natrium auf Butyljodid bildet.

Secundären Octylalkohol, Methylhexylcarbinol, $CH.OH\begin{cases}CH_3\\C_6H_{13}\end{cases}$, erhält man, wenn man Ricinusölseife mit Aetznatron einer raschen trocknen Destillation unterwirft; dabei zersetzt sich die in dem Oel vorkommende Ricinusölsäure in den Alkohol, in Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, und Wasserstoff:



$$C_{18}H_{34}O_3 + 2KOH = C_8H_{18}O + C_{10}H_{16}K_2O_4 + H_2$$

Das Destillat enthält neben dem Alkohol noch andere höher und nieder siedende Producte; man reinigt ihn durch wiederholte fractionirte Destillation und erhält ihn als farblose, aromatisch riechende, ölige Flüssigkeit, die bei 181⁰ siedet. Mit verdünnter Chromsäurelösung zusammengebracht geht er unter Abgabe von 2 Atomen Wasserstoff in Methylhexylketon, $CO\begin{cases}CH_3\\C_6H_{13}\end{cases}$, über, eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 171⁰ siedet und mit den Bisulfiten der Alkalimetalle krystallinische Verbindungen bildet. Dieses Keton tritt häufig bei der Darstellung des Alkohols auf, namentlich wenn langsam destillirt wird. Mit der oxydirenden Lösung erhitzt wird es zu Essigsäure und Capronsäure oxydirt. Das secundäre Octylchlorid wird auf dieselbe Weise, wie das primäre, erhalten; es riecht nach Orangen und siedet bei 175⁰. Das Jodid siedet bei 212⁰; mit Zink und Salzsäure liefert es denselben Kohlenwasserstoff, wie das primäre.

Nonylgruppe.

Diese Gruppe ist noch sehr wenig bekannt; am besten untersucht ist die Pelargonsäure, $\left.\begin{matrix}C_9H_{17}O\\H\end{matrix}\right\}O$, welche im flüchtigen Oele von ***Pelargonium roseum*** enthalten ist und auch durch Kochen des Rautenöls (von ***Ruta graveolens***) mit verdünnter Salpetersäure entsteht. Das Rautenöl enthält Methylnonylketon, $CO\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_9H_{19}\end{matrix}\right.$, das durch Oxydation in Essigsäure und Pelargonsäure zerlegt wird; die Pelargonsäure riecht schwach ranzig, schmilzt bei 18⁰ und siedet bei 250⁰.

Dekatylgruppe.

Natrium wirkt auf Amyljodid heftig ein und es bildet sich der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{22}$, gewöhnlich Diamyl genannt (vergl. bei Paraffinen). Derselbe ist eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit, welche bei 158⁰ siedet. Chlor verwandelt ihn in das bei 204⁰ siedende Dekatylchlorid, $C_{10}H_{21}Cl$, welches mit Eisessig und Kaliumacetat erhitzt sich in Dekatylacetat verwandelt, eine angenehm nach Orangen riechende Flüssigkeit, aus der Aetzkali den Dekatylalkohol abscheidet. Derselbe ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche angenehm wie die Blumen von ***Daphne odorata*** riecht und gegen 212⁰ siedet. Diese Verbindungen sind wahrscheinlich Gemische von primären und secundären.

Die Caprinsäure, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}O\\H\end{matrix}\right\}O$, findet sich, wie schon erwähnt, in verschiedenen Fetten und bildet sich auch bei der Oxydation des Rautenöls. Sie ist weiss, krystallinisch, schmilzt bei 27⁰ und hat einen schwachen Bocksgeruch.

Der in dem Weine vorkommende sogenannte Oenanthäther, der die Ursache des allen Weinen zukommenden eigenthümlichen Geruchs ist, enthält Aethylcaprinat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_{10}H_{19}O\end{matrix}\right\}O$, neben Aethylcaprylat und wahrscheinlich anderen Säureäthern.

Hendekatylgruppe.

Methylnonylcarbinol, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_9H_{19}\end{matrix}\right\}CH.OH$. Dieser secundäre Alkohol bildet sich aus seinem Aceton, wenn man dasselbe mit Weingeist versetzt und Natrium einträgt. Es ist eine farblose, dicke Flüssigkeit, die bei 229° siedet. Mit Brom und Phosphor erhält man daraus das Bromid, $C_{11}H_{23}Br$, das sich bei der Destillation in Bromwasserstoff und bei 200° siedendes Hendekatylen, $C_{11}H_{22}$, spaltet.

Methylnonylketon, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_9H_{19}\end{matrix}\right\}CO$, ist ein Hauptbestandtheil des Rautenöls (von *Ruta graveolens*). Synthetisch erhält man es, wenn man ein Gemisch gleicher Molecüle von Calciumacetat und Calciumcaprinat der trocknen Destillation unterwirft. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die schwach nach Apfelsinen riecht und bei 225° siedet. Durch Chromsäurelösung wird es zu Essigsäure und Pelargonsäure oxydirt.

Cetylgruppe.

Cetylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\H\end{matrix}\right\}O$. Der Hauptbestandtheil des Wallraths ist der Palmitinsäureäther dieses Alkohols. Man erhält ihn daraus durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung. Der Cetylalkohol bildet kleine, weisse Krystalle, schmilzt bei 50° und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur ohne Zersetzung; er ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Weingeist und Aether auf. Erwärmt man ihn mit Jod und Phosphor, so entsteht das Cetyljodid, $C_{16}H_{33}J$, eine weisse, krystallinische Masse, welche bei 22° schmilzt und sich bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Setzt man Natrium zu geschmolzenem Cetylalkohol, so entweicht Wasserstoff und es bildet sich Natriumcetylat, $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\Na\end{matrix}\right\}O$, welches mit Cetyljodid erhitzt den Dicetyläther, $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\C_{16}H_{33}\end{matrix}\right\}O$, giebt. Dieser Aether krystallisirt in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 55°.

Leitet man Ammoniak zu erhitztem Cetyljodid, so entsteht Tricetylamin, $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\C_{16}H_{33}\\C_{16}H_{33}\end{matrix}\right\}N$, ein in Nadeln krystallisirender Körper, der sich mit Säuren zu Salzen verbindet, die unlöslich in Wasser, aber löslich in Weingeist sind.

Erwärmt man Cetylalkohol mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat, so entsteht Palmitylaldehyd, $C_{16}H_{32}O$, ein weisser, krystallinischer Körper, der bei 52⁰ schmilzt und bei weiterer Oxydation in Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, übergeht; diese Säure entsteht auch, wenn man Cetylalkohol mit Natronkalk erhitzt:



$$C_{16}H_{34}O + NaOH = C_{16}H_{31}NaO_2 + 2\,H_2$$

Die Palmitinsäure kommt in vielen Fetten vor und soll weiter unten beschrieben werden.

Feste fette Säuren.

Die fetten Säuren, welche mehr als 10 Atome Kohlenstoff enthalten, sind feste Körper, die beim Erhitzen sich nur unter theilweiser Zersetzung verflüchtigen; dieselben finden sich nebst den schon erwähnten niederen Gliedern der homologen Reihen in den verschiedenen Thier- und Pflanzenfetten, welche Säureäther des dreiwerthigen Alkohols Glycerin sind. Die natürlichen Fette und Oele sind stets Gemische und enthalten verschiedene fette Säuren. Durch Kochen der Fette mit Kali oder Natronlauge erhält man die sogenannten Seifen, welche hauptsächlich aus den Natriumsalzen (feste Seifen) oder Kaliumsalzen (weiche Seifen) fetter Säuren bestehen; dieselben sind in Wasser löslich, fast alle anderen Salze der festen fetten Säuren sind unlöslich in Wasser.

Da die fetten Säuren in der Natur stets als Gemische vorkommen, und häufig auch solche Gemische bei Oxydationen und bei der Gährung, Fäulniss u. s. w. entstehen, so ist es von Wichtigkeit, die Methoden zu kennen, um solche Gemische in ihre Bestandtheile zu zerlegen.

Sind die Säuren ohne Zersetzung flüchtig, so erreicht man diesen Zweck am besten durch partielles Neutralisiren. In einem Gemisch von Buttersäure und Valeriansäure z. B. wird,

wenn man Kali oder Natronlauge zusetzt, erst alle Buttersäure gebunden; neutralisirt man daher nur zum Theil und destillirt, so hat man je nach stattfindendem Mengenverhältniss entweder nur reine Valeriansäure im Destillat oder der Rückstand ist ein reines buttersaures Salz. Im ersten Falle enthält der Rückstand neben aller Buttersäure auch noch Valeriansäure; setzt man eine ungenügende Menge Schwefelsäure hinzu, so wird erst alle Valeriansäure frei, ehe das buttersaure Salz zersetzt wird. Im letzteren Falle aber ist im Destillat neben aller Valeriansäure noch Buttersäure vorhanden, die man durch ein zweites theilweises Neutralisiren binden und durch Destillation von der Valeriansäure trennen kann. Wie leicht einzusehen, können durch Wiederholen dieser Operationen zwei oder auch mehrere Säuren vollständig getrennt werden. Stets wird die Säure, die den wenigsten Kohlenstoff enthält, zuerst neutralisirt.

Feste fette Säuren trennt man durch fractionirte Fällung, indem man zu der alkoholischen Lösung eine Lösung von Bleiacetat oder Magnesiumacetat in Weingeist hinzusetzt, und zwar nur so viel, dass nur der kleinste Theil der vorhandenen Säuren gefällt wird. Hierbei scheiden sich die Säuren mit dem höchsten Moleculargewichte zuerst aus; man filtrirt ab, behandelt das Filtrat auf dieselbe Weise und fährt damit fort, bis alle Säuren gefällt sind. Die erhaltenen Niederschläge werden mit Salzsäure behandelt und die ausgeschiedenen fetten Säuren, wenn nöthig, wieder einer fractionirten Fällung unterworfen, bis man eine Säure erhält, die auf solche Art nicht weiter zerlegbar ist, was man daran erkennt, dass der erste und letzte Niederschlag eine Säure enthält, die die gleiche Zusammensetzung und den nämlichen Schmelzpunkt hat.

Vermittelst dieses Verfahrens hat man gefunden, dass Substanzen, die man früher für reine Verbindungen hielt, Gemische sind. So glaubte man früher, dass die festen Fette Margarinsäure, $C_{17}H_{34}O_2$, enthielten; durch fractionirte Fällung hat man aber gefunden, dass die sogenannte Margarinsäure nur ein Gemisch von Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, und Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, ist.

Zur Erkennung der Reinheit einer fetten Säure ist der Schmelzpunkt das beste Kriterion. Ganz reine Säuren schmelzen und erstarren bei derselben Temperatur; bei Gemischen fallen Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt nicht zusammen und der Schmelzpunkt des Gemisches ist fast immer niedriger,

als der Schmelzpunkt des leichter schmelzenden Bestandtheiles. So schmilzt Stearinsäure bei 69·2⁰ und Palmitinsäure bei 62⁰; ein Gemisch von 30 Theilen Stearinsäure und 70 Theilen Palmitinsäure schmilzt schon bei 55·1⁰ und erstarrt wieder bei 54⁰.

Laurinsäure, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{23}O\\H\end{matrix}\right\}O$, findet sich in den Beeren des Lorbeers, in den Pichurimbohnen und dem Cocosnussöl. Weisse Nadeln, welche bei 43·6⁰ schmelzen.

Myristinsäure, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{27}O\\H\end{matrix}\right\}O$, kommt in der Muskatbutter (von *Myristica moschata*) und im Wallrath vor; sie bildet weisse, nadelförmige Krystalle und schmilzt bei 53·8⁰.

Palmitinsäure, $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{31}O\\H\end{matrix}\right\}O$, ist ein Hauptbestandtheil der verschiedenen Talgarten, des Wallrathes, des Palm- und Olivenöls und vieler anderer Fette. Am besten stellt man sie aus Palmöl dar, das man verseift und das Gemisch von Palmitin und Stearinseife durch fractionirte Fällung trennt. Die Palmitinsäure krystallisirt in glänzenden Schuppen und schmilzt bei 62⁰.

Margarinsäure, $\left.\begin{matrix}C_{17}H_{33}O\\H\end{matrix}\right\}O$, scheint nicht in der Natur vorzukommen. Künstlich hat man diese Säure erhalten, indem man durch Erhitzen von Kaliumcyanid mit Cetyljodid das Margaronitril, $C_{17}H_{33}N$, darstellte und dasselbe durch Kochen mit Kalilauge zersetzte; sie ist der Palmitinsäure sehr ähnlich.

Stearinsäure, $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{35}O\\H\end{matrix}\right\}O$, kommt fast immer mit Palmitinsäure zusammen vor. Man kann dieselbe leicht rein erhalten, wenn man gewöhnliche Seife in 6 Theilen heissen Wassers löst und dann 40 bis 50 Theile kaltes Wasser hinzusetzt, wobei sich ein Gemenge von saurem Natriumpalmitat und Stearat in glänzenden Schüppchen ausscheidet. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol kann man leicht das schwerlösliche Stearat rein erhalten. Daraus scheidet man durch Salzsäure die Stearinsäure ab und krystallisirt sie aus heissem Weingeist um; sie krystallisirt in glänzenden Schuppen und schmilzt bei 69·2⁰; die geschmolzene Säure erstarrt beim Erkalten schuppig krystallinisch.

Die gewöhnlichen Stearinkerzen sind ein Gemenge von Palmitiin und Stearinsäure.

Die Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$, findet sich im Erdnussöl (*Arachis hypogaea*) und die Behensäure, $C_{22}H_{44}O_2$, im Fette der Behennüsse (*Moringa nux Behen*). Die Hyänasäure, $C_{25}H_{50}O_2$, ist im Drüsenfett einer kranken gestreiften Hyäne nachgewiesen worden.

Wachsarten.

Das chinesische Wachs, eine dem Wallrath ähnliche Masse, welches von einem Insecte, *Coccus ceriferus*, ausgesondert wird, besteht fast vollständig aus Cerotinsäure-Ceryläther, $\left.\begin{matrix} C_{27}H_{55} \\ C_{27}H_{53}O \end{matrix}\right\} O$. Verseift man dasselbe mit festem Aetzkali, löst die Seife in heissem Wasser und setzt Baryumchlorid hinzu, so fällt ein Gemisch von Cerylalkohol und Baryumcerotat nieder, aus dem man durch Weingeist diesen Alkohol ausziehen kann; er ist ein weisser, krystallinischer Körper, der bei 79° schmilzt und bei sehr hoher Temperatur destillirt, wobei er theilweise in Wasser und Ceroten, $C_{27}H_{54}$, zerfällt. Mit Natronkalk erhitzt giebt er Cerotinsäure, welche auch im Bienenwachs im freien Zustande enthalten ist und durch heissen Alkohol daraus ausgezogen werden kann. Sie krystallisirt in körnigen Krystallen und schmilzt bei 78°. Der in Alkohol unlösliche Theil des Bienenwachses ist Palmitinsäure-Myricyläther, $\left.\begin{matrix} C_{16}H_{31}O \\ C_{30}H_{61} \end{matrix}\right\} O$. Kocht man denselben mit Weingeist und Aetzkali und zersetzt nach Verdampfen des Alkohols die zurückbleibende Seife mit heisser verdünnter Salzsäure und löst das sich Ausscheidende in heissem Alkohol, so krystallisirt beim Erkalten Myricylalkohol in seideglänzenden Krystallen, die bei 85° schmelzen. Beim Erhitzen verflüchtigt er sich und zerfällt dabei theilweise in Wasser und Melen, $C_{30}H_{60}$. Erhitzt man den Alkohol mit Natronkalk, so entsteht Melissinsäure, $\left.\begin{matrix} C_{30}H_{59}O \\ H \end{matrix}\right\} O$, die grosse Aehnlichkeit mit Cerotinsäure hat und bei 88° schmilzt; die Melissinsäure scheint nicht fertig gebildet in der Natur vorzukommen.

Verbindungen zweiwerthiger Radicale.

1. Zweiwerthige Alkoholradicale.

Den Paraffinen parallel läuft eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, welche 2 Atome Wasserstoff weniger enthalten und daher die allgemeine Formel C_nH_{2n} haben; dieselben werden Olefine genannt. (Dieser Name ist abgeleitet von ölbildendem Gas, einer alten Benennung für Aethylen, weil dasselbe sich mit Chlor zu einer öligen Flüssigkeit verdichtet.)

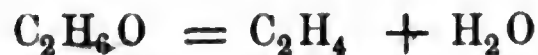
In denselben sind zwei Kohlenstoffatome mit je zwei Verbindungseinheiten mit einander vereinigt und zwar bei allen, deren Constitution bis jetzt näher ermittelt, ist ein am Ende der Kette liegendes Kohlenstoffatom mit dem ihm zunächst liegenden auf diese Art verbunden.

Man erhält die Olefine aus Verbindungen der einwerthigen Alkoholradicale, aus den Chloriden z. B., indem man durch Erhitzen mit weingeistiger Kalilauge denselben die Elemente des Chlorwasserstoffs entzieht:

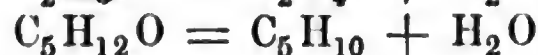


$$C_6H_{13}Cl + KOH = C_6H_{12} + KCl + H_2O$$

und aus den Alkoholen durch wasserentziehende Mittel, wie concentrirte Schwefelsäure oder Chlorzink:



$$C_2H_6O = C_2H_4 + H_2O$$



$$C_5H_{12}O = C_5H_{10} + H_2O$$

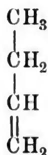
Olefine bilden sich auch bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen und sie sind daher im Holz- und Steinkohlengas und Theer enthalten.

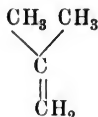
Die Namen der Olefine werden aus denen der einwerthigen Alkoholradicale durch Anhängung der Silbe „en" gebildet, wie Aethyl, C_2H_5, Aethylen, C_2H_4.

In ihren physikalischen Eigenschaften zeigen sie grosse Aehnlichkeit mit den Paraffinen; die niedersten Glieder der Reihe sind gasförmig, die mittleren sind Flüssigkeiten, die schwach

ätherisch und etwas lauchartig riechen, und die kohlenstoffreichsten Glieder sind feste, weisse krystallinische Körper.

Die Fälle von Isomerie, welche bei denselben vorkommen, beruhen, so weit sie erforscht sind, auf einer verschiedenen Lagerung der Kohlenstoffatome, also gerade so, wie bei den Paraffinen. Man kennt z. B. zwei isomere Butylene, C_4H_8, wie man auch zwei isomere Paraffine, C_4H_{10}, kennt:

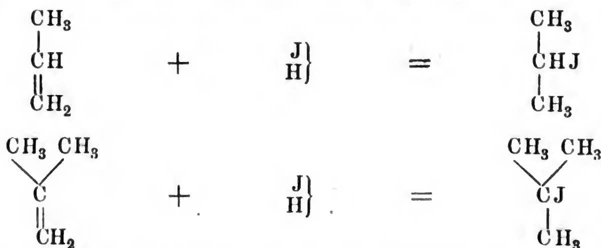




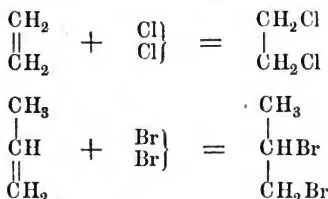
Die charakteristischste Eigenschaft der Olefine ist, dass sie durch directe Addition leicht in Verbindungen mit einfacher Bindung der Kohlenstoffatome übergehen. Sie vereinigen sich direct mit den Wasserstoffsäuren der Chlorgruppe, wodurch einwerthige Chloride u. s. w. entstehen. Aethylen und Jodwasserstoff bilden Aethyljodid:



Die, welche mehr als zwei Atome Kohlenstoff enthalten, geben bei dieser Reaction secundäre oder tertiäre Verbindungen:

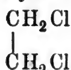


Noch leichter verbinden sie sich mit den Elementen der Chlorgruppe zu Chloriden u. s. w. zweiwerthiger Radicale; die Olefine sind daher zweiwerthige Radicale im freien Zustande. Chlor und Aethylen geben Aethylendichlorid, und Propylen giebt mit Brom zusammengebracht Propylendibromid:

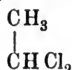


Neben diesen durch directe Addition aus den Olefinen entstandenen Verbindungen giebt es damit isomere Körper, die durch Substitution gebildet werden. Isomer mit Aethylenchlorid z. B. ist das Aethylidenchlorid, das man erhält, wenn man mit Phosphorchlorid auf Aldehyd einwirkt, wodurch der Sauerstoff dieser Verbindung durch Chlor ersetzt wird:

Aethylenchlorid

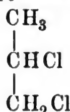


Aethylidenchlorid

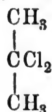


Auf dieselbe Weise entsteht aus Dimethylketon das dem Propylenchlorid isomere sogenannte Methylchloracetol:

Propylenchlorid



Methylchloracetol



Auch mit unterchloriger und unterbromiger Säure können sich die Olefine vereinigen; die Verbindungen, die so entstehen, sind halb Alkohol, halb Chlorid und werden Chlorhydrine genannt:



Aus den Haloïdverbindungen lassen sich durch doppelten Austausch andere Verbindungen der zweiwerthigen Radicale erhalten; man kann z. B. das Chlor u. s. w. durch Hydroxyl ersetzen und erhält so zweiwerthige Alkohole, welche (wegen ihres süssen Geschmackes) Glycole genannt werden. Diese Ersetzung kann aber nicht direct geschehen, sondern man erhält erst durch die Einwirkung eines Metallsalzes auf die Ha-

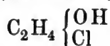
loïdverbindung einen zusammengesetzten Aether; Aethylendijodid giebt mit Silberacetat den Essigäther des Aethylenalkohols oder Aethylendiacetat:



$$C_2H_4\begin{cases}J\\J\end{cases} + 2\,C_2H_3O_2Ag = C_2H_4\begin{cases}C_2H_3O_2\\C_2H_3O_2\end{cases} + 2\,AgJ$$

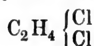
Erhitzt man dieses Acetat mit Kalilauge, so bildet sich der Aethylenalkohol oder Aethylenglycol; diese Reaction ist also genau dieselbe, wie die, mit der man die Chloride u. s. w. der einwerthigen Radicale in Alkohole verwandelt. In ihren Reactionen verhalten sich die Glycole ganz analog den einwerthigen Alkoholen; durch Einwirkung von Säuren entstehen zusammengesetzte Aether; aber als Verbindungen zweiwerthiger Radicale bilden sie zwei Reihen von Aethern:

Aethylenchlorhydrin



$$C_2H_4\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$$

Aethylendichlorid



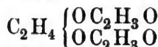
$$C_2H_4\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$$

Aethylenmonacetat



$$C_2H_4\begin{cases}OH\\OC_2H_3O\end{cases}$$

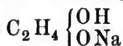
Aethylendiacetat



$$C_2H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases}$$

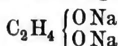
Der Wasserstoff des Hydroxyls kann auch durch Metalle, Alkoholradicale u. s. w. vertreten werden und der Sauerstoff durch Schwefel und andere zweiwerthige Elemente; aber auch an Stelle der zwei Hydroxylgruppen kann ein zweiwerthiges Element treten, ferner können diese zweiwerthigen Radicale Wasserstoff im Ammoniak substituiren und zusammengesetzte Ammoniake bilden u. s. w.:

Mononatriumglycol



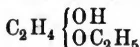
$$C_2H_4\begin{cases}OH\\ONa\end{cases}$$

Dinatriumglycol



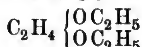
$$C_2H_4\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases}$$

Monäthylglycol



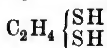
$$C_2H_4\begin{cases}OH\\OC_2H_5\end{cases}$$

Diäthylglycol



$$C_2H_4\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$$

Aethylenmercaptan



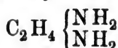
$$C_2H_4\begin{cases}SH\\SH\end{cases}$$

Aethylenoxid



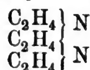
C_2H_4O

Aethylendiamin



$$C_2H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$$

Triäthylendiamin



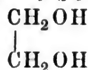
$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N\end{matrix}$$

Die bis jetzt besser bekannten Olefine und Glycole sind folgende:

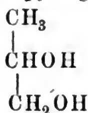
		Siedepunkt			Siedepunkt
Aethylen	C_2H_4	—	Aethylenglycol	$C_2H_4O_2$	197·5°
Propylen	C_3H_6	—	Propylenglycol	$C_3H_6O_2$	188°
Butylen	C_4H_8	+ 3°	—	—	—
Isobutylen		— 7°	Isobutylenglycol	$C_4H_8O_2$	183°
Amylen	C_5H_{10}	35°	Amylenglycol	$C_5H_{10}O_2$	177°
Isoamylen		40°	Hexylenglycol	$C_6H_{12}O_2$	207°
Hexylen	C_6H_{12}	69°	—	—	—
Heptylen	C_7H_{14}	100°	Octylenglycol	$C_8H_{16}O_2$	237°
Octylen	C_8H_{16}	125°	—	—	—
Decatylen	$C_{10}H_{20}$	160°	—	—	—
Ceten	$C_{16}H_{32}$	275°	—	—	—
Ceroten	$C_{27}H_{54}$	—	—	—	—
Melen	$C_{30}H_{60}$	—			

Wenn man die Siedepunkte der vier ersten Glycole mit einander vergleicht, so fällt auf, dass dieselben mit steigendem Kohlenstoffgehalte abnehmen; es erklärt sich diese scheinbare Ausnahme dadurch, dass diese vier Alkohole nicht dieselbe Constitution haben und also nicht in eine Reihe gehören:

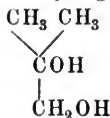
Aethylglycol



Propylenglycol



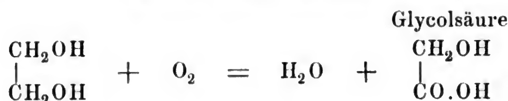
Isobutylenglycol



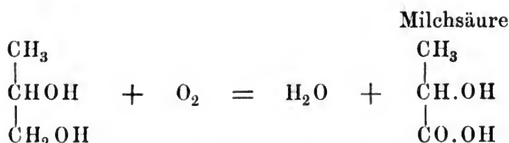
Diese Constitutionsformeln zeigen, dass das Aethylenglycol ein **primärer** Alkohol ist und zwar ist es der einzige zweiwerthige primäre Alkohol, der bis jetzt genauer untersucht ist. Alle anderen Glycole sind entweder halb **primäre** und halb **secundäre** Alkohole, wie Propylenalkohol, oder halb **primär** und halb **tertiär**, wie das Isobutylenglycol.

2. Einbasische Säuren.

Durch gemässigte Oxydation werden den Glycolen 2 Atome Wasserstoff entzogen, an deren Stelle ein Atom Sauerstoff tritt; es bilden sich also einbasische Säuren:



$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + O_2 = H_2O + \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$



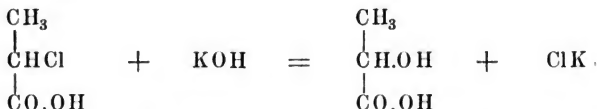
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + O_2 = H_2O + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Diese Säuren unterscheiden sich von den fetten Säuren dadurch, dass sie ein Atom Sauerstoff mehr enthalten, indem sie an der Stelle eines Atoms Wasserstoff das einwerthige Hydroxyl enthalten; man kann sie daher auch aus den fetten Säuren darstellen, indem man in letzteren ein Atom Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt. Dies findet statt, wenn man mit feuchtem Silberoxid oder Alkalien auf die Chlor-, Brom- oder Jodsubstitutionsproducte der fetten Säuren einwirkt. Aus Monochloressigsäure erhält man Glycolsäure:



$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CO.OH \end{array} + KOH = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + ClK$$

α-Chlorpropionsäure verwandelt sich durch dieselbe Reaction in Milchsäure:



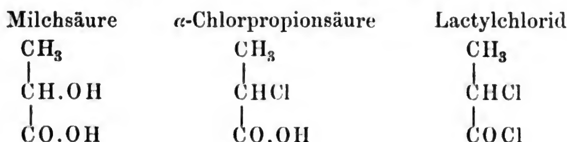
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CO.OH \end{array} + KOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + ClK.$$

Wirkt man mit Bromwasserstoff auf diese Säuren ein, so wird das Hydroxyl wieder durch Brom ersetzt; aus Milchsäure erhält man wieder *α*-Brompropionsäure. Jodwasserstoff dagegen erzeugt, unter Freiwerden von Jod, Propionsäure, indem die zuerst gebildete *α*-Jodpropionsäure durch Jodwasserstoff auf dieselbe Weise reducirt wird, wie die Jodessigsäure (vergl. daselbst).

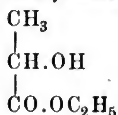
Diese einbasischen Säuren der Milchsäurereihe, wie sie nach dem besterforschten Gliede der Gruppe benannt werden, zeigen in ihren Reactionen grosse Aehnlichkeit mit den fetten Säuren; sie bilden Salze, zusammengesetzte Aether oder Ester,

Chloride, Amide u. s. w.; sie unterscheiden sich aber von denselben dadurch, dass sie nicht bloss einbasische Säuren, sondern zu gleicher Zeit auch noch einwerthige Alkohole sind und als solche ebenfalls zusammengesetzte Aether, Chloride, Amine u. s. w. bilden können. So ist die α-Chlorpropionsäure das Alkoholchlorid der Milchsäure; versetzt man das Chlor in dieser Verbindung durch NH_2, so erhält man die Amidopropionsäure oder das Alanin, eine Verbindung, welche als Amin sich mit Säuren verbindet und als einbasische Säure auch Salze bildet. Wird Milchsäure mit Weingeist erhitzt, so entsteht der Milchsäure-Aethyläther oder Aethyllactat, eine neutrale Flüssigkeit, dessen Wasserstoff im Hydroxyl, wenn man mit Natrium darauf einwirkt, durch das Metall vertreten wird, gerade wie Natrium mit Alkohol zusammengebracht Natriumäthylen bildet. Behandelt man diese Natriumverbindung mit Aethyljodid, so erhält man Aethylmilchsäureäther oder Diäthyllactat, eine neutrale Flüssigkeit, die mit Kalilauge behandelt das Kaliumsalz der Aethylmilchsäure liefert. Aus diesem Salz scheiden Säuren die Aethylmilchsäure ab, welche isomer mit Milchsäure-Aethyläther ist, sich aber von letzterer Verbindung dadurch unterscheidet, dass sie eine ebenso starke Säure, wie die Milchsäure selbst, ist. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Milchsäureäthyläther erhält man das dem Alanin isomere Lactamid. Wird ein milchsaures Salz mit Phosphorchlorid behandelt, so werden beide Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt; das so entstandene Lactylchlorid ist auf der einen Seite ein Alkoholchlorid, auf der anderen aber Säurechlorid und wird daher durch Wasser wie alle Säurechloride zersetzt, indem an die Stelle von einem Atom Chlor wieder Hydroxyl tritt und sich α-Chlorpropionsäure bildet.

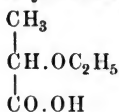
Die chemische Constitution dieser verschiedenen Milchsäurederivate ergiebt sich aus den folgenden Formeln:



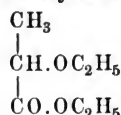
Aethyllactat



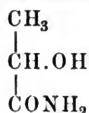
Aethylmilchsäure



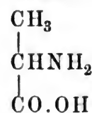
Diäthyllactat



Lactamid



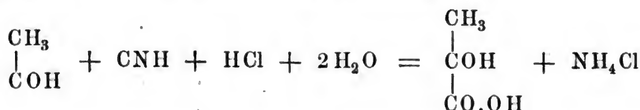
Alanin



Lactylamid



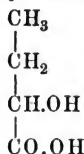
Auch synthetisch können diese Säuren gebildet werden; man erhält sie aus den Aldehyden der fetten Säuren, wenn man dieselben mit Blausäure und Salzsäure erwärmt:



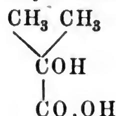
Fälle von Isomerie kommen bei diesen Säuren häufig vor; dieselben beruhen auf denselben Ursachen, auf welchen auch die Isomerien der Verbindungen einwerthiger Radicale beruhen, nämlich entweder auf einer verschiedenen Gruppirung der Kohlenstoffatome oder auf einer verschiedenen Lagerung des Hydroxyls.

Die Butyllactinsäure entsteht, wenn man Brombuttersäure mit feuchtem Silberoxid behandelt; durch dieselbe Reaction erhält man aus der Bromisobuttersäure die Isobutyllactinsäure:

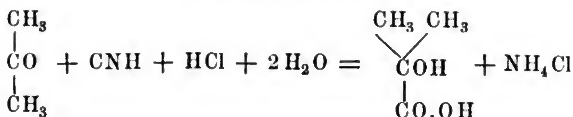
Butyllactinsäure



Isobutyllactinsäure

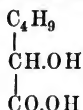


Die letztere Säure entsteht auch, wenn man Aceton mit Blausäure und Salzsäure erwärmt, also genau durch dieselbe Reaction, durch die Butyllactinsäure aus Propionaldehyd sich bildet:

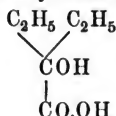


Eine andere Bildungsweise dieser Säuren ist die, dass man in der Oxalsäure, welche die Constitutionsformel $\begin{matrix}CO.OH\\ |\\ CO.OH\end{matrix}$ hat, ein mit dem Kohlenstoff durch zwei Verbindungseinheiten gebundenes Sauerstoffatom durch zwei Alkoholradicale ersetzt; dies geschieht durch Einwirkung von Zink und den Jodiden der Alkoholradicale auf einen Aether der Oxalsäure; erwärmt man z. B. Dimethyloxalat mit Methyljodid und Zink, so erhält man Isobutyllactinsäure. Wird Diäthyloxalat auf dieselbe Weise mit Zink und Aethyljodid behandelt, so entsteht die der Leucinsäure isomere Diäthyloxalsäure:

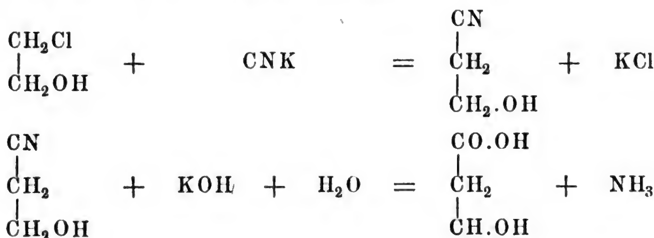
Leucinsäure



Diäthyloxalsäure



Mit der Milchsäure isomer ist die Paramilchsäure, welche man synthetisch darstellen kann, indem man durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Aethylenchlorhydrin ihr Nitril darstellt und dasselbe durch Kalilauge zersetzt:



Diese beiden Säuren unterscheiden sich auf dieselbe Weise, wie die zwei Propylalkohole; die Paramilchsäure entspricht dem primären und die gewöhnliche Milchsäure dem secundären Propylalkohol; die erstere geht durch weitere Oxydation

in die zweibasische Malonsäure über, während die letztere dabei in Kohlendioxid und Essigsäure zerfällt.

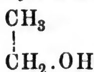
Von diesen Säuren kommen Glycolsäure und die beiden Milchsäuren fertig gebildet in der Natur vor.

Zweibasische Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$.

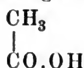
Oxalsäure	$C_2H_2O_4$
Malonsäure	$C_3H_4O_4$
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$
Lipinsäure	$C_5H_8O_4$
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$
Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$
Suberinsäure	$C_8H_{14}O_4$
Azelaïnsäure	$C_9H_{16}O_4$
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$
Brassylsäure	$C_{11}H_{20}O_4$
Rocellsäure	$C_{17}H_{32}O_4$

Diese Säuren enthalten zweimal Carboxyl und sind deshalb zweibasisch; sie stehen in ähnlicher Beziehung zu primären Alkoholen der zweiwerthigen Radicale, wie die fetten Säuren zu den einwerthigen Alkoholen:

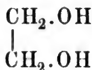
Aethylalkohol



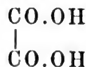
Essigsäure



Aethylenalkohol



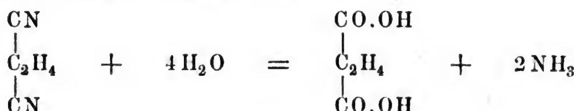
Oxalsäure



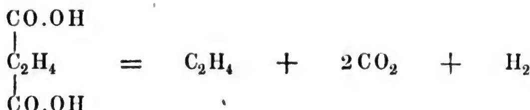
Wie schon erwähnt, sind aber solche primäre Glycole mit Ausnahme des Aethylenglycols kaum bekannt; das letztere geht durch Oxydation zuerst in die einbasische Glycolsäure über, welche durch weitere Oxydation in Oxalsäure verwandelt wird; ebenso entsteht Malonsäure, wenn man Paramilchsäure, welche als erstes Oxydationsproduct des noch nicht dargestellten primären Propylenglycols zu betrachten ist, mit Chromsäure oxydirt.

Mit Ausnahme der Oxalsäure lassen sich die anderen Glieder der Reihe auffassen als Verbindungen der Olefine mit zwei Carboxylen, gerade wie die fetten Säuren Verbindungen von Alkoholradicalen mit einem Carboxyl sind. Hiermit im vollständigen Einklang stehen die Bildungsweisen und Zersetzungen dieser Körper.

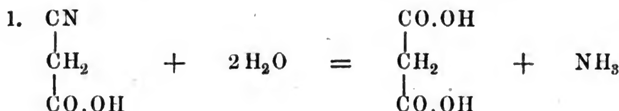
Erhitzt man Aethylenbromid mit Kaliumcyanid, so erhält man das Bernsteinsäurenitril, das durch Erhitzen mit Kalilauge in Bernsteinsäure übergeführt wird:

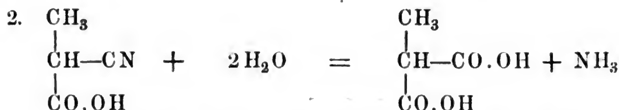


Zersetzt man das Kaliumsalz der Bernsteinsäure durch den galvanischen Strom, so zerfällt die Säure in Aethylen, Kohlendioxid und Wasserstoff:

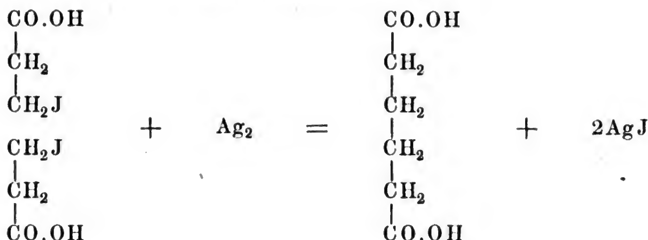


Wird in der Chloressigsäure das Chlor durch Cyan ersetzt, so bildet sich Cyanessigsäure, die halb einbasische Säure und halb Nitril ist; mit Kalilauge gekocht verwandelt sie sich in Malonsäure. Durch dieselbe Reaction erhält man aus der α-Cyanpropionsäure die der Bernsteinsäure isomere Isobernsteinsäure:

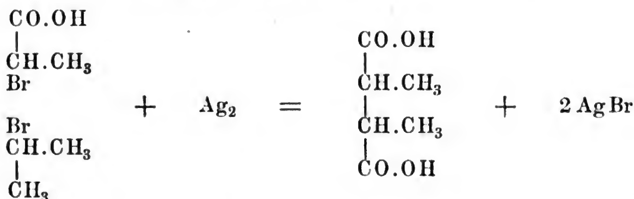




Durch Einwirkung von pulverförmigem Silber auf β-Jodpropionsäure entsteht Adipinsäure:



Auf dieselbe Weise bildet sich aus α-Brompropionsäure die isomere Dimethylsuccinsäure:



Viele dieser Säuren bilden sich bei der Oxydation kohlenstoffreicherer Substanzen, namentlich von Fetten. Näheres darüber, sowie andere Bildungsweisen, werden gelegentlich der betreffenden Säuren besprochen werden. Fertig gebildet in der Natur kommen Oxalsäure, Bernsteinsäure und Rocellsäure vor.

Aethylenverbindungen.

Aethylen, C_2H_4.

Dieser Kohlenwasserstoff entsteht bei der trocknen Destillation einer Menge organischer Körper, wie Fette, Harze,

Holz, Steinkohlen u. s. w. Reines Aethylen stellt man aus Weingeist dar, den man mit 3 bis 4 Volumen concentrirter Schwefelsäure mischt und gelinde erhitzt; um das Gas von Aether und Alkoholdampf, sowie Schwefeldioxid und Kohlendioxid, die ebenfalls bei dieser Reaction besonders gegen das Ende hin auftreten, zu befreien, wäscht man es mit concentrirter Schwefelsäure und Natronlauge.

Das Aethylen ist ein farbloses Gas, das eigenthümlich, etwas erstickend riecht, bei — 110° sich zu einer Flüssigkeit verdichtet und mit hell leuchtender Flamme brennt. Es wird häufig noch mit seinem älteren Namen ölbildendes Gas bezeichnet, da es die Eigenschaft hat, sich mit Chlor direct zu öligem Aethylendichlorid zu verbinden; ebenso vereinigt es sich leicht mit Brom, schwieriger mit Jod. Die concentrirten Wasserstoffsäuren dieser Elemente verbinden sich ebenfalls mit Aethylen, wobei sich die Haloïdverbindungen des Aethyls bilden. Von concentrirter Schwefelsäure wird es absorbirt unter Entstehung von Aethylschwefelsäure; auch von wässeriger unterchloriger und unterbromiger Säure wird es langsam aufgelöst, wobei Aethylenchlorhydrin und Bromhydrin entstehen.

Leitet man Aethylen in eine Lösung von Platindichlorid und Salzsäure, so wird es absorbirt, indem sich die Verbindung $C_2H_4PtCl_2$ bildet, welche man durch Verdampfen der Lösung als braune, gummiartige Masse erhält; das Aethylenplatinchlorid verbindet sich mit Basen und mit den Chloriden der Alkalimetalle zu schön krystallisirten Verbindungen. Das Kaliumäthylenplatinchlorid, $C_2H_4PtCl_2.KCl + H_2O$, bildet grosse, citronengelbe Krystalle.

Aethylendichlorid, $C_2H_4Cl_2$. Diese Verbindung sowie das Aethylen selbst wurden 1795 von vier holländischen Chemikern entdeckt, weshalb dieses Chlorid früher den Namen Oel der holländischen Chemiker führte. Um es darzustellen, leitet man in einen grossen Glasballon, der unten mit einer offenen Spitze versehen ist, gleiche Volumina Chlor und Aethylen ein; das verdichtete Chlorid läuft aus der Spitze in ein darunter befindliches Gefäss aus. Man kann auch Aethylengas in eine in einer Retorte befindliche Chlormischung (Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure) einleiten, und wenn kein Gas mehr absorbirt wird, das gebildete Chlorid abdestilliren.

Es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, die wie

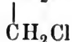
Chloroform riecht, bei 0⁰ das specifische Gewicht 1·271 hat und bei 85⁰ siedet. Mit weingeistiger Aetzkalilösung erwärmt wird ihm 1 Molecül Salzsäure entzogen und es entweicht Chloräthylen oder Vinylchlorid, C_2H_3Cl, als farbloses Gas; diese Verbindung kann sich wieder, wie das Aethylen selbst, mit einem Molecül Chlor zu $C_2H_3Cl_3$ vereinigen, dem weingeistige Kalilauge wieder Salzsäure entzieht und die Verbindung $C_2H_2Cl_2$ bildet. Durch Wiederholung dieser Reaction kommt man zu den folgenden Chlorverbindungen, mit denen wir auch die durch Substitution aus Aethan erhaltenen zusammenstellen:

Aus Aethylen				Aus Aethan	
	Siedepunkt		Siedepunkt		Siedepunkt
		$C_2H_4Cl_2$	85⁰	$C_2H_4Cl_2$	58⁰
C_2H_3Cl	— 18⁰	$C_2H_3Cl_3$	115⁰	$C_2H_3Cl_3$	75⁰
$C_2H_2Cl_2$	+ 37⁰	$C_2H_2Cl_4$	137⁰	$C_2H_2Cl_4$	102⁰
C_2HCl_3	88⁰	C_2HCl_5	154⁰	C_2HCl_5	154⁰
C_2Cl_4	117⁰	C_2Cl_6	182⁰	C_2Cl_6	182⁰

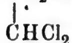
Wie man sieht, sind die drei ersten Substitutionsproducte des Aethans verschieden von den gleichzusammengesetzten, die aus Aethylen entstanden sind. Die Ursache dieser Isomerie ist leicht einzusehen; die Constitutionsformeln dieser Körper sind:

Aus Aethylen













Aus Aethan











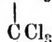


Dagegen sind die Verbindungen 4 und 5 in beiden Reihen identisch, für jede derselben ist nur eine Formel möglich:









Aethylendibromid, $C_2H_4Br_2$. Diese Verbindung ist gewöhnlich der Ausgangspunkt zur Darstellung anderer Aethylenverbindungen; man stellt sie am besten dar, indem man eine starke, 2 bis 3 Liter haltige Glasflasche mit Aethylen füllt, 120 Gramme Brom und ebensoviel Wasser zusetzt und rasch mit einem Kork verschliesst, durch den eine an beiden Seiten offene, auf den Boden der Flasche reichende Glasröhre geht, welche mit einem mit Aethylen gefüllten Gasbehälter verbunden ist. Man schüttelt und lässt so lange Aethylen einströmen, als dasselbe noch absorbirt wird, dann setzt man wieder Brom zu und fährt damit fort, bis man eine genügende Menge des Bromides erhalten hat. Das Product wird mit Natronlauge und Wasser gewaschen, und um es zu trocknen, über Schwefelsäure destillirt. Es ist eine farblose, süsslich riechende und schmeckende Flüssigkeit, die bei 129^0 siedet und bei 0^0 zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Gegen alkoholische Kalilösung verhält es sich ganz dem Chlorid analog, indem Bromäthylen, C_2H_3Br, entsteht. Das Bromäthylen verbindet sich direct mit Bromwasserstoff; ist die Säure sehr concentrirt, so entsteht wieder Aethylendibromid; wendet man aber eine verdünnte Säure an, so bildet sich das isomere Dibromäthan oder Aethylidenbromid.

Aethylendijodid, $C_2H_4J_2$. Aethylen vereinigt sich mit Jod nur im Sonnenlichte oder beim Erwärmen. Am besten erhält man es, indem man Jod mit absolutem Alkohol zu einem Brei anrührt und Aethylen einleitet, bis das Jod gelöst ist; dann setzt man mehr Jod zu, leitet unter Schütteln mehr Gas ein und fährt damit fort, bis ein dicker Krystallbrei entstanden ist, von dem man die Mutterlauge abgiesst und wäscht dann die Krystalle mit Weingeist.

Das Aethylendijodid bildet farblose Nadeln, die bei 73^0 schmelzen und schon bei 80^0 sich theilweise in Jod und Aethylen zersetzen, und zum Theil sublimiren. Am Licht färbt es sich rasch gelb und braun. Es riecht ätherisch, sein Dampf greift die Augen an und verursacht Kopfschmerzen.

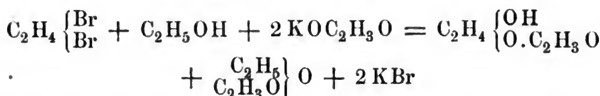
Leitet man Aethylengas in Chlorjod, so bildet sich Aethylenchlorjodid, C_2H_4ClJ, eine farblose, bei 146^0 siedende Flüssigkeit.

Aethylenalkohol oder Aethylenglycol, $C_2H_4(OH)_2$. Silberacetat wirkt heftig auf mit Eisessig versetztes Aethylenjodid ein und es bildet sich Aethylendiacetat:



$$C_2H_4\begin{cases}J\\J\end{cases} + 2\,AgOC_2H_3O = C_2H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases} + 2\,AgJ$$

eine farblose Flüssigkeit, die bei 187⁰ siedet und ziemlich löslich in Wasser ist. Durch Aetzbaryt und Aetzkali zerfällt dieser Aether in Glycol und das Acetat des Metalles. Geeigneter zur Darstellung des Aethylenalkohols ist das Bromid, das man mit Alkohol und Kaliumacetat im Wasserbade erhitzt, wobei sich Aethylenmonacetat bildet:



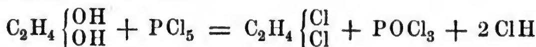
$$C_2H_4\begin{cases}Br\\Br\end{cases} + C_2H_5OH + 2\,KOC_2H_3O = C_2H_4\begin{cases}OH\\O.C_2H_3O\end{cases} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + 2\,KBr$$

Das Monacetat ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 182⁰ siedet, schwach nach Essigsäure riecht und in Wasser löslich ist. Um daraus den Alkohol darzustellen, setzt man die zur Zersetzung erforderliche Menge gepulvertes Aetzkali hinzu, wobei starke Erhitzung eintritt, lässt 12 Stunden stehen und destillirt dann ab.

Aethylenglycol entsteht auch, wenn man Aethylenchlorjodid mit feuchtem Silberoxid erhitzt.

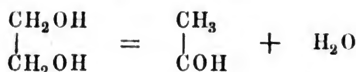
Das Aethylenglycol ist eine dicke, farblose Flüssigkeit, die mit Wasser mischbar ist und süss schmeckt. Es hat bei 0⁰ das specif. Gewicht 1·125 und siedet bei 197·5⁰. Natrium löst sich unter Entwicklung von Wasserstoff darin auf und es bildet sich Natriumglycol, $C_2H_5\begin{cases}OH\\ONa\end{cases}$, eine weisse, krystallinische Masse, die mit mehr Natrium auf 190⁰ erhitzt in Dinatriumglycol, $C_2H_5\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases}$, übergeht. Erhitzt man diese Körper mit Aethyljodid, so erhält man Monäthylglycol, $C_2H_4\begin{cases}OH\\OC_2H_5\end{cases}$, eine ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 127⁰ siedet und Diäthylglycol, $C_2H_4\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$, eine bei 123·5⁰ siedende Flüssigkeit.

Phosphorpentachlorid verwandelt das Aethylenglycol wieder in Aethylendichlorid:



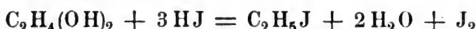
$$C_2H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + PCl_5 = C_2H_4\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} + POCl_3 + 2\,ClH$$

Mit Zinkchlorid erwärmt verliert das Glycol Wasser und geht in Acetaldehyd über:



$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COH \end{matrix} + H_2O$$

Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure wird das Glycol zu Aethyljodid reducirt:



$$C_2H_4(OH)_2 + 3\,HJ = C_2H_5J + 2\,H_2O + J_2$$

Aethylenchlorhydrin, $C_2H_4\begin{cases}OH \\ Cl\end{cases}$, entsteht durch directe Vereinigung von Aethylen mit unterchloriger Säure, welche in wässeriger Lösung dieses Gas langsam absorbirt.

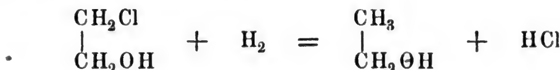
Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man Salzsäure in Aethylenglycol einleitet:



$$C_2H_4\begin{cases}OH \\ OH\end{cases} + HCl = C_2H_4\begin{cases}OH \\ Cl\end{cases} + H_2O$$

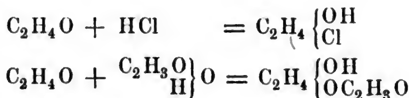
Es ist eine farblose Flüssigkeit, mit Wasser mischbar, die süss schmeckt und bei 128⁰ siedet. Mit Kaliumjodid erhitzt bildet sich Aethylenjodhydrin, $C_2H_4\begin{cases}OH \\ J\end{cases}$, eine schwere Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen zersetzt.

Bringt man Natriumamalgam zu einer wässerigen Lösung des Chlorhydrins, so entsteht Aethylalkohol, indem das Chlor durch Wasserstoff substituirt wird:



$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + HCl$$

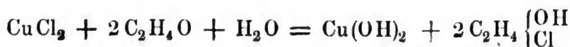
Aethylenoxid, C_2H_4O. Aethylenchlorhydrin wird von Kalilauge heftig angegriffen; es bildet sich Aethylenoxid, eine farblose Flüssigkeit, welche bei 13·5⁰ siedet, mit Wasser mischbar ist und basische Eigenschaften besitzt. Sie verbindet sich direct mit Säuren zu Glycoläthern:



$$C_2H_4O + HCl = C_2H_4\begin{cases}OH \\ Cl\end{cases}$$

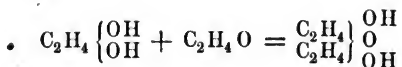
$$C_2H_4O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O \\ H\end{matrix}\right\}O = C_2H_4\begin{cases}OH \\ OC_2H_3O\end{cases}$$

und fällt die Lösung vieler Metallsalze, wie die des Kupfers, Aluminiums, Magnesiums u. s. w.:



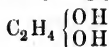
$$CuCl_2 + 2\,C_2H_4O + H_2O = Cu(OH)_2 + 2\,C_2H_4\begin{cases}OH \\ Cl\end{cases}$$

Beim Erwärmen mit Wasser verbindet es sich damit zu Aethylenglycol und mit dem Glycol selbst zu Diäthylenglycol, $(C_2H_4)_2O(OH)_2$:

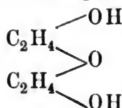


Das Diäthylenglycol ist eine dicke, süss schmeckende Flüssigkeit, die bei 250° siedet und sich wieder mit Aethylenoxid vereinigen kann, wodurch Triäthylenglycol entsteht, das bei 287° siedet. Ferner hat man durch Wiederholung dieser Reaction noch andere Polyäthylenalkohole erhalten, deren Constitution durch folgende Formeln ausgedrückt ist:

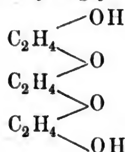
Aethylenglycol



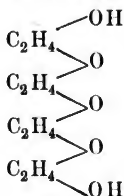
Diäthylenglycol



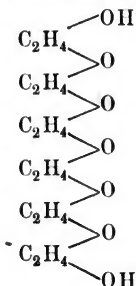
Triäthylenglycol



Teträthylenglycol



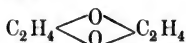
Hexäthylenglycol



Diese Verbindungen entstehen auch unter Austritt von Bromwasserstoff, wenn Aethylenglycol mit Aethylenbromhydrin erhitzt wird.

Wasserstoff im Entstehungszustande führt Aethylenoxid in Aethylalkohol über. Auch mit Brom vereinigt es sich zu einer eigenthümlichen Verbindung, $(C_2H_4O)_2Br_2$, welche braunrothe Krystalle bildet, bei 65° schmilzt und ohne Zer-

setzung bei 95° siedet. Die Constitution dieser Verbindung ist noch nicht mit Sicherheit erkannt; lässt man sie mit Quecksilber in Berührung, so bilden sich Quecksilberbromid und Aethylendioxid, $(C_2H_4)_2O_2$, farblose Krystalle, welche bei 9° schmelzen und bei 102° sieden; die Constitution dieses Körpers ist wahrscheinlich folgende:



Das Aethylenoxid vereinigt sich ferner mit Ammoniak und den Aminen zu eigenthümlichen Verbindungen, die kräftige Basen sind. Im freien Zustande bilden dieselben, so weit sie bekannt sind, stark alkalische dicke Flüssigkeiten, die mit Säuren schön krystallisirte Salze geben. Die Chloride dieser Basen entstehen auch durch Vereinigung von Aethylenchlorhydrin mit Ammoniak und den zusammengesetzten Ammoniaken. Aus Ammoniak hat man z. B. die folgenden Basen erhalten:



Monoxäthylamin $C_2H_4\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases}$



Dioxäthylamin



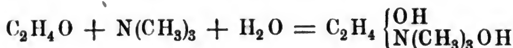
Trioxäthylamin $(C_2H_4)_3\begin{cases}NH_2\\O_2\\OH\end{cases}$



Tetraoxäthylamin $(C_2H_4)_4\begin{cases}NH_2\\O_3\\OH\end{cases}$

Diese Basen haben also eine den Polyäthylenalkoholen ganz analoge Constitution.

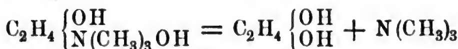
Cholin, $C_2H_4\begin{cases}OH\\N(CH_3)_3OH\end{cases}$. Diese starke Base wurde zuerst in der Galle aufgefunden, später hat man sie auch im Gehirn (Neurin), im Eidotter u. s. w., sowie auch im Pflanzenreich aufgefunden. Das Cholin tritt stets als ein Zersetzungsproduct sehr complicirter Verbindungen auf. Synthetisch erhält man Cholin, wenn man eine concentrirte wässerige Lösung von Trimethylamin mit Aethylenoxid erhitzt:



$$C_2H_4O + N(CH_3)_3 + H_2O = C_2H_4\begin{cases}OH\\N(CH_3)_3OH\end{cases}$$

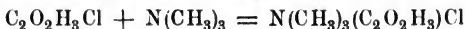
Das Cholin ist sehr zerfliesslich, reagirt stark alkalisch, zieht aus der Luft Kohlendioxid an und bildet mit Säuren gut krystallisirte Salze. Das Platindoppelsalz krystallisirt in grossen gelben Tafeln, $2\left(C_2H_4\begin{cases}OH\\N(CH_3)_3Cl\end{cases}\right) + PtCl_4$, löst sich in Wasser, ist unlöslich in Weingeist.

Beim Erhitzen zerfällt das Cholin in Trimethylamin und Aethylenglycol:



$$C_2H_4\begin{cases}OH\\N(CH_3)_3OH\end{cases} = C_2H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + N(CH_3)_3$$

Oxycholin oder Betaïn, $C_2H_2O\begin{cases}OH\\N(CH_3)_3OH\end{cases}$. Durch gemässigte Oxydation geht das Cholin in diese Verbindung über; ihr Chlorid entsteht synthetisch durch Einwirkung von Trimethylamin auf Monochloressigsäure:



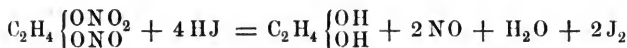
$$C_2O_2H_3Cl + N(CH_3)_3 = N(CH_3)_3(C_2O_2H_3)Cl$$

Die freie Base krystallisirt aus Alkohol in grossen, glänzenden Krystallen, die an der Luft zerfliessen; es reagirt nicht alkalisch und schmeckt süsslich kühlend. Mit Säuren bildet es sehr schön krystallisirende Salze. Das Oxycholin ist im Safte der Runkelrüben (***Beta vulgaris***) enthalten und kann aus der Runkelrübenmelasse leicht in grösserer Menge erhalten werden.

Aethylennitrit, $C_2H_4\begin{cases}NO_2\\NO_2\end{cases}$. Aethylen verbindet sich leicht mit flüssigem Stickstofftetroxid zu dieser Verbindung, welche in weissen Prismen krystallisirt, die bei 37·5⁰ schmelzen und bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung sublimiren.

Aethylennitrat, $C_2H_4\begin{cases}NO_3\\NO_3\end{cases}$. Glycol löst sich in rauchender Salpetersäure unter starker Wärmeentwicklung. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus dieser Lösung das Aethylennitrat als ziemlich dickflüssiges Oel aus, das unangenehm süsslich schmeckt und beim schwachen Erhitzen mit einer sehr leuchtenden Flamme explosionsartig verbrennt. Leitet man Aethylengas durch ein kalt gehaltenes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, so erhält man die Verbindung $C_2H_4N_2O_5$ oder $C_2H_4\begin{cases}NO_2\\NO_3\end{cases}$, als ein farbloses, stechend riechen-

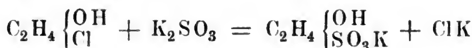
des Oel, dessen Dämpfe die Augen angreifen und Kopfweh erzeugen. Wässerige Jodwasserstoffsäure zersetzt diese Verbindung, indem unter Abscheidung von Jod und Entweichen von Stickoxid Glycol gebildet wird:



$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}ONO_2\\ONO^2\end{matrix}\right. + 4\,HJ = C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + 2\,NO + H_2O + 2\,J_2$$

Aethylenschwefelsäure, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}SO_4H\\OH\end{matrix}\right.$, bildet sich, wenn man Aethylenglycol mit Schwefelsäure auf 150^0 erhitzt; die mit Wasser verdünnte Lösung giebt mit Baryumcarbonat neutralisirt Baryumäthylensulfat, $(C_2H_4)_2\left\{\begin{matrix}(SO_4)_2Ba\\(OH)_2\end{matrix}\right.$, das in Wasser sehr löslich und kaum krystallisirbar ist. Mit Barytwasser erhitzt zerfällt es in Glycol und Baryumsulfat.

Carbylsulfat, $C_2H_4(SO_3)_2$, entsteht durch directe Vereinigung von Aethylen mit Schwefeltrioxid; es bildet farblose Krystalle, die in feuchter Luft Wasser anziehen und zerfliessen, wobei Aethionsäure, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}SO_4H\\SO_3H\end{matrix}\right.$, entsteht; dieselbe ist nur in wässeriger Lösung bekannt und zersetzt sich schon, wenn die wässerige Lösung von selbst verdunstet. Ihre Salze sind etwas beständiger. Erwärmt man die wässerige Lösung der Aethionsäure, so zerfällt sie in Schwefelsäure und Isäthionsäure oder Sulfäthylensäure, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\SO_3H\end{matrix}\right.$; diese Säure bildet sich auch, wenn man Aethylenchlorhydrin mit Kaliumsulfit erhitzt:

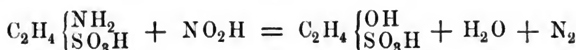


$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right. + K_2SO_3 = C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\SO_3K\end{matrix}\right. + ClK$$

Ferner entsteht sie, wenn man Aethyläther oder Alkohol mit Schwefeltrioxid sättigt, mit Wasser verdünnt und einige Stunden lang kocht. Neutralisirt man dann mit Baryumcarbonat, filtrirt und dampft ein, so krystallisirt das Baryumisäthoniat in glänzenden Blättchen aus. Aus diesem Salz kann man durch genauen Zusatz von Schwefelsäure das Baryum ausfällen und erhält so eine Lösung der Säure, die zur Syrupsconsistenz abgedampft in zerfliesslichen Krystallnadeln erstarrt.

Ammoniumisäthoniat, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\SO_3NH_4\end{matrix}\right.$, krystallisirt in farblosen Säulen; erhitzt man es über 200^0, so giebt es ein Molecül Wasser ab und verwandelt sich in Amidosulfäthyl-

säure oder Taurin, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right.$, eine Verbindung, die sowohl frei als mit Cholsäure verbunden (Taurocholsäure) in der Galle, im Darminhalte, im Lungengewebe u. s. w. vorkommt. Am leichtesten stellt man es aus Ochsengalle dar, die man längere Zeit mit Salzsäure kocht, dann filtrirt, eindampft und mit Weingeist versetzt, wodurch Kochsalz und andere Körper abgeschieden werden, während Taurin in Lösung bleibt, aus der es beim Verdampfen in grossen, farblosen Säulen krystallisirt, die sich wenig in Wasser lösen und geschmacklos sind. Es ist eine einbasische Säure, die mit Metallen lösliche Salze bildet. Es ist eine sehr beständige Verbindung, welche selbst von kochender Salpetersäure nicht angegriffen wird. Salpetrige Säure dagegen zersetzt es unter Bildung von Isäthionsäure:



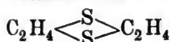
$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right. + NO_2H = C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\SO_3H\end{matrix}\right. + H_2O + N_2$$

Destillirt man Kaliumisäthionat mit Phosphorpentachlorid, so bildet sich Isäthionchlorid, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\SO_2Cl\end{matrix}\right.$, das mit Wasser in Salzsäure und Chlorsulfäthylsäure, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\SO_3H\end{matrix}\right.$, zerfällt. Erhitzt man das Silbersalz dieser Säure mit wässerigem Ammoniak, so bildet sich Taurin.

Aethylendihydrosulfid, Aethylenmercaptan, $C_2H_4(SH)_2$, entsteht durch Einwirkung von Aethylenbromid auf eine weingeistige Lösung von Kaliumhydrosulfid. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 146° siedet, durchdringend riecht und wie das gewöhnliche Mercaptan Metallverbindungen bildet. Behandelt man Aethylenchlorhydrin mit Kaliumhydrosulfid, so bildet sich das Aethylenhydroxysulfid, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\SH\end{matrix}\right.$, eine der vorigen sehr ähnliche Flüssigkeit, welche durch Salpetersäure zu Isäthionsäure oxydirt wird.

Aethylensulfid, $(C_2H_4)_2S_2$, geht bei Destillation von Aethylenbromid mit alkoholischer Kaliumsulfidlösung als krystallinisch erstarrender Körper über, der bei 111° schmilzt und bei 200° siedet, aber schon bei niedriger Temperatur sublimirt. Aus seiner Dampfdichte 60 ($H = 1$) geht hervor, dass es nicht die einfache Formel C_2H_4S hat, sondern seine

Moleculargrösse durch die doppelte ausgedrückt wird. Seine Constitution ist daher wohl, dem Aethylendioxid analog,

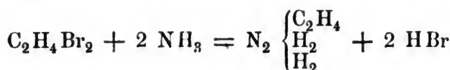


Aethylensulfocyanat, $C_2H_4 \begin{cases} SCN \\ SCN \end{cases}$, ist ein fester Körper, der in Tafeln krystallisirt und sich bildet, wenn man Aethylenbromid mit einer Lösung von Kaliumsulfocyanat erhitzt.

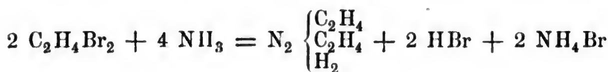
Disulfäthylensäure, $C_2H_4 \begin{cases} SO_3H \\ SO_3H \end{cases}$. Diese Säure entsteht, wenn das Sulfid, Hydrosulfid oder Sulfocyanat des Aethylens mit starker Salpetersäure oxydirt werden, sowie auch wenn man Aethylendibromid mit Kaliumsulfit erhitzt. Andere Bildungsweisen dieser Säure werden wir bei der Milchsäure kennen lernen. Die Disulfäthylensäure ist krystallinisch, sehr leicht löslich in Wasser und schmeckt stark sauer. Das Baryumsalz, das in hexagonalen Tafeln krystallisirt, wird von verdünnter kochender Salpetersäure nicht zersetzt.

Ammoniakbasen des Aethylens.

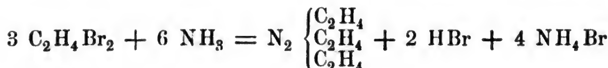
Diese Verbindungen werden durch dieselbe Reaction gebildet wie die Amine der einwerthigen Radicale. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wirken Aethylenbromid und weingeistiges Ammoniak auf einander ein und es entstehen folgende drei Basen



$$C_2H_4Br_2 + 2\ NH_3 = N_2 \begin{cases} C_2H_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{cases} + 2\ HBr$$



$$2\ C_2H_4Br_2 + 4\ NH_3 = N_2 \begin{cases} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ H_2 \end{cases} + 2\ HBr + 2\ NH_4Br$$



$$3\ C_2H_4Br_2 + 6\ NH_3 = N_2 \begin{cases} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{cases} + 2\ HBr + 4\ NH_4Br$$

Aus den erhaltenen bromwasserstoffsaueren Salzen setzt Kalilauge die Basen frei, welche man durch fractionirte Destillation von einander trennen kann.

Aethylendiamin, $C_2H_4(NH_2)_2$, ist eine stark alkalische Flüssigkeit, die ammoniakalisch riecht, ätzend schmeckt und zweisäurig ist. Es siedet bei 123°. Durch salpetrige Säure wird es zersetzt, wobei Aethylenoxid entsteht:



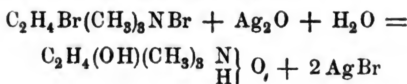
$$C_2H_4(NH_2)_2 + 2\ NO_2H = C_2H_4O + 3\ H_2O + 2\ N_2$$

Der Wasserstoff der Ammoniakreste kann durch Alkoholradicale vertreten werden; wirkt man z. B. mit Aethyljodid darauf ein, so erhält man als Endproduct Hexäthyläthylendiammoniumdijodid, $N_2C_2H_4(C_2H_5)_6J_2$, aus der Silberoxid das stark alkalische und ätzende Hydroxid abscheidet.

Diäthylendiamin, $(C_2H_4)_2(NH)_2$, siedet bei 170°, ist ebenfalls zweisäurig und bildet krystallisirte Salze. Die zwei Wasserstoffatome in den Gruppen NH können ebenfalls leicht durch Alkoholradicale vertreten werden.

Triäthylendiamin, $(C_2H_4)_3N_2$, das bei 210° siedet, verbindet sich mit Aethylenbromid zu Teträthylenammoniumbromid, $N_2(C_2H_4)_4Br_2$.

In eigenthümlicher Weise wirken die Triamine der einwerthigen Radicale auf Aethylenbromid ein; bringt man dasselbe mit Trimethylamin zusammen, so bildet sich Monobromäthyltrimethyl-ammoniumbromid, $C_2H_4Br(CH_3)_3NBr$, welches durch freiwerdenden Wasserstoff leicht in Aethyltrimethylammoniumbromid, $C_2H_5(CH_3)_3NBr$, übergeführt wird. Bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxid wird das im Radical enthaltene Brom durch Hydroxyl ersetzt und es bildet sich das schon oben beschriebene Cholin:



$$C_2H_4Br(CH_3)_3NBr + Ag_2O + H_2O =$$
$$C_2H_4(OH)(CH_3)_3 \left.\begin{matrix} N \\ H \end{matrix}\right\} O + 2\,AgBr$$

Phosphor- und Arsenbasen des Aethylens.

Triäthylphosphin und Aethylenbromid vereinigen sich beim gelinden Erwärmen unter ziemlich heftiger Reaction, wobei zwei verschiedene Verbindungen entstehen, je nachdem die Menge des Bromides oder des Phosphin's vorherrscht:

1. Triäthyl-bromäthylphosphoniumbromid, $C_2H_4Br(C_2H_5)_3PBr$.
2. Hexäthyl-äthylendiphosphoniumdibromid, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_3P \\ (C_2H_5)_3P\end{matrix}\right\}Br_2$.

Das erste Bromid, welches in regelmässigen Zwölfflächnern krystallisirt, verhält sich in seinen Reactionen dem oben beschriebenen Monobromäthyl-trimethylammoniumbromid ganz analog. Digerirt man die wässerige Lösung mit Chlorsilber, so erhält man das Chlorid des bromhaltigen Phosphoniums; dagegen bei Einwirkung von Silberoxid wird alles Brom durch Hydroxyl ersetzt und man erhält eine Ammoniumbase, die dem Cholin analog constituirt ist, $\left.\begin{matrix} C_2H_4(OH)(C_2H_5)_3\,P \\ H \end{matrix}\right\} O$, und die mit Säuren krystallisirte Salze bildet.

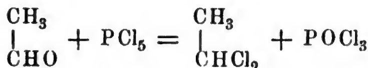
Das zweite Bromid entspricht ganz den Verbindungen, die sich durch Vereinigung von Aethylendiamin mit den Jodiden der Alkoholradicale bilden.

Ganz dem Triäthylphosphin analog verbindet sich auch das Triäthylarsin mit Aethylenbromid.

Aethylidenverbindungen.

Das dem Aethylen isomere Radical Aethyliden $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix}$ ist im freien Zustande nicht bekannt; als Oxid desselben ist das dem Aethylenoxid isomere Acetaldehyd $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix}$ aufzufassen.

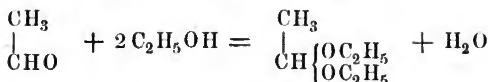
Aethylidendichlorid, $C_2H_4Cl_2$, ist identisch mit Dichloräthan und wird sowohl durch Einwirkung von Chlor auf Aethan erhalten als durch Destillation von Aldehyd mit Phosphorchlorid:



$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHCl_2 \end{matrix} + POCl_3$$

Es siedet bei 58°. Bringt man Aldehyd mit Phosphorbromid zusammen, so entsteht das noch nicht ganz rein erhaltene Aethylidendibromid, $C_2H_4Br_2$.

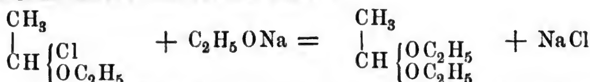
Acetal, $C_2H_4(OC_2H_5)_2$. Diese dem Glycoldiäthyläther isomere Verbindung entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung von Acetaldehyd aus Weingeist und lässt sich auch erhalten, wenn man Aldehyd und Weingeist auf 100° erhitzt:



oder durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Aethylidenbromid. Es ist eine wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 104⁰ siedet. Durch Oxydation wird es in Aldehyd und Essigsäure verwandelt. Erhitzt man es mit Essigsäure, so bilden sich Aethylacetat, Aldehyd und Wasser.

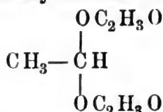
Wird ein Gemisch von Methylalkohol und Aethylalkohol mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure oxydirt, so bilden sich neben Acetal auch Methyläthylacetal, $C_2H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ OC_2H_5 \end{cases}$, und Dimethylacetal, $C_2H_4(OCH_3)_2$, dem Acetal sehr ähnliche Flüssigkeiten, von denen die erstere bei 85⁰ und die letztere bei 65⁰ siedet. Das Dimethylacetal ist ein Bestandtheil des rohen Holzgeistes.

Aldehyd vereinigt sich direct mit Aethylchlorid zu der Verbindung $C_2H_4 \begin{cases} Cl \\ OC_2H_5 \end{cases}$, die mit Natriumäthylat sich zu Natriumchlorid und Acetal umsetzt:

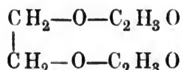


Auch mit Essigsäureanhydrid vereinigt sich Acetaldehyd; das so sich bildende Aethylidendiacetat ist isomer mit Aethylendiacetat.

Aethylidendiacetat

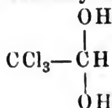


Aethylendiacetat

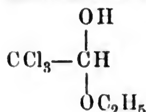


Wie schon bei Chloral erwähnt, verbindet sich diese Verbindung leicht mit Wasser und einwerthigen Alkoholen; die so erhaltenen Körper lassen sich als Verbindungen des dreifach gechlorten Aethylidens auffassen:

Chloralhydrat



Chloralalkoholat



Wird Chloralalkoholat mit Phosphorpentachlorid behandelt, so wird das Hydroxyl durch Chlor ersetzt, und es entsteht die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_2HCl_4\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, eine bei 188° siedende Flüssigkeit, die stechend und campherartig riecht. Dieselbe Verbindung bildet sich auch wahrscheinlich bei der Einwirkung von Chlor auf Diäthyläther.

Glycolylverbindungen.

Glycolsäure (Oxyessigsäure), $C_2H_4O_3$. Aethylenglycol wird durch gemässigte Oxydation, z. B. durch Behandeln mit schwacher Salpetersäure in Glycolsäure verwandelt:



$$\begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CH_2.OH\end{matrix} + O_2 = \begin{matrix}CO.OH\\|\\CH_2.OH\end{matrix} + H_2O$$

Dieselbe Säure entsteht beim Erhitzen von monochlor- und monobromessigsauren Salzen mit Wasser:



$$\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CO.OK\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix} + KCl$$

Am besten stellt man sie durch Oxydation von Aethylalkohol dar. Zu diesem Zwecke mischt man 1 Raumtheil gewöhnlicher Salpetersäure (1·33 specif. Gewicht) mit 2 Raumtheilen 90 Proc. Alkohols und lässt das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen bis Gasbläschen aufsteigen und erwärmt dann auf 20°, bis die Gasentwickelung aufhört. Man verdunstet die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz, löst in Wasser und neutralisirt mit Kreide in der Siedhitze. Beim Erkalten krystallisirt Calciumglycolat aus, welches man zur Zerstörung von Nebenproducten (Glyoxal und Glyoxylsäure) längere Zeit mit Kalkmilch kocht. Um die reine Säure darzustellen, fällt man das Calciumsalz mit Oxalsäure und neutralisirt die filtrirte Lösung mit Bleicarbonat und lässt das Bleisalz krystallisiren. Das reine Salz wird in Wasser gelöst und mit etwas weniger als der zur vollständigen Zersetzung nöthigen Menge von Schwefelsäure versetzt, zur Trockne verdunstet und aus dem Rückstand die Glycolsäure mit reinem Aether ausgezogen; beim Verdunsten des Aethers bleibt die Glycolsäure in Krystallen

zurück, die leicht in Wasser löslich sind und in sehr feuchter Luft zerfliessen; sie schmeckt stark sauer und schmilzt bei 179⁰.

Fertig gebildet in der Natur ist die Glycolsäure in den unreifen Weintrauben aufgefunden worden.

Calciumglycolat, $(C_2H_3O_3)_2Ca$, ist in kaltem Wasser schwer löslich und scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung in sternförmig vereinigten Nadeln ab; versetzt man seine Lösung mit Silbernitrat, so scheidet sich Silberglycolat als weisser krystallinischer Niederschlag aus. Das Kupfersalz bildet ein grünblaues Krystallpulver und wird erhalten, wenn man zu einer heissen concentrirten Lösung eines Glycolates eine Kupfervitriollösung setzt.

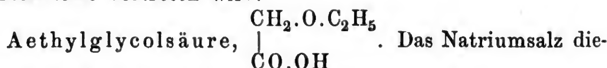
Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Glycolsäure entsteht das Glycolylchlorid, welches identisch mit Monochloracetylchlorid ist und durch Wasser in Salzsäure und Monochloressigsäure zerlegt wird. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



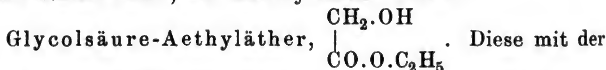
$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + 2\,PCl_5 = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ COCl \end{matrix} + 2\,POCl_3$$

Aether der Glycolsäure.

Da die Glycolsäure halb Alkohol und halb Säure ist, so kann sie zur Bildung von sehr verschiedenartigen Aethern Veranlassung geben, je nachdem der Wasserstoff im Alkoholhydroxyl oder im Säurehydroxyl durch Alkohol- oder durch Säureradicale vertreten wird.



Aethylglycolsäure, $\begin{matrix} CH_2.O.C_2H_5 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$. Das Natriumsalz dieser Säure bildet sich, wenn man Natriumchloracetat mit Natriumäthylat behandelt. Die freie Säure erhält man, indem man das Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt; sie ist eine dicke, farblose Flüssigkeit, die gegen 200⁰ siedet und eine ebenso starke Säure, wie die Glycolsäure selbst.

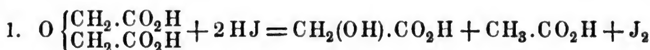


Glycolsäure-Aethyläther, $\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{matrix}$. Diese mit der vorigen isomere Verbindung entsteht, wenn man Aethylmonochloracetat mit Natriumglycolat erhitzt; es ist eine in Wasser lösliche, neutrale Flüssigkeit.

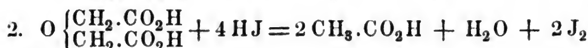
Acetylglycolsäure-Aethyläther, $\begin{array}{l} CH_2.O.C_2OH_3 \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array}$, wird erhalten, wenn man Kaliumacetat mit Aethylmonochloracetat erhitzt; es ist eine farblose, fruchtartig riechende Flüssigkeit, die bei 179° siedet und mit Aetzkali destillirt sich in Essigäther und Kaliumglycolat umsetzt. Setzt man zu der wässerigen Lösung gelöschten Kalk und verdampft im luftleeren Raum, so erhält man (neben Calciumacetat und Calciumglycolat) kleine prismatische Krystalle von Calciumacetylglycolat.

Glycolid oder Glycolsäureanhydrid, $\begin{array}{l} CO \\ | \\ CH_2 \end{array} \!\!>\! O$, entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen der Glycolsäure unter Abgabe von Wasser. In grösserer Menge erhält man es neben Glycolsäure, wenn man Kaliummonochloracetat auf 120° erhitzt. Es ist ein weisses amorphes Pulver, welches mit Wasser erhitzt langsam, schneller in Gegenwart von Alkalien, sich wieder in Glycolsäure umwandelt.

Diglycolsäure, Paraäpfelsäure, $O\!<\!\begin{array}{l} CH_2.CO.OH \\ CH_2.CO.OH \end{array}$. Diese zweibasische Säure wird durch Oxydation des Diäthylenglycols erhalten, sowie auch neben Glycolsäure, wenn man Monochloressigsäure mit Kalkmilch und Chlorcalcium kocht. Sie bildet grosse, farblose, monoklinische Krystalle und ist leicht löslich in Wasser. Erhitzt man sie mit rauchender Jodwasserstoffsäure, so verwandelt sie sich je nach der Menge desselben in Essigsäure und Glycolsäure oder nur in Essigsäure:



$$1.\quad O\left\{\begin{array}{l} CH_2.CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{array}\right. + 2\,HJ = CH_2(OH).CO_2H + CH_3.CO_2H + J_2$$



$$2.\quad O\left\{\begin{array}{l} CH_2.CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{array}\right. + 4\,HJ = 2\,CH_3.CO_2H + H_2O + 2\,J_2$$

Die Diglycolsäure ist metamer mit Aepfelsäure.

Sulfoessigsäure, $\begin{array}{l} CH_2.SO_3H \\ | \\ CO.OH \end{array}$

Diese Säure bildet sich, wenn man ein Gemenge von Eisessig mit Schwefeltrioxid längere Zeit erwärmt, dann mit

Wasser vermischt und die Lösung mit Bleicarbonat neutralisirt. Aus dem Bleisalz wird die Säure mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Sie bildet wasserhelle prismatische Krystalle, ist sehr löslich in Wasser und eine starke zweibasische Säure. Sie entsteht auch durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Acetonitril und Acetamid:



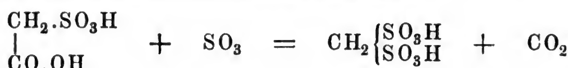
$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.NH_2 \end{matrix} + 2\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} SO_4 = \begin{matrix} CH_2.SO_3H \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + \left.\begin{matrix} NH_4 \\ H \end{matrix}\right\} SO_4$$

Ferner wenn man Natriumchloracetat mit Natriumsulfit kocht:



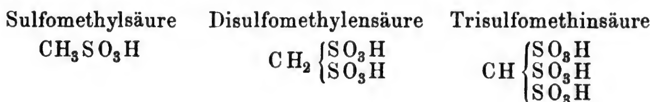
$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CO.ONa \end{matrix} + SO_3\left\{\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\right. = \begin{matrix} CH_2.SO_3Na \\ | \\ CO.ONa \end{matrix} + NaCl$$

Durch Erhitzen mit Schwefeltrioxid wird sie in Methionsäure oder Disulfomethylensäure verwandelt:



$$\begin{matrix} CH_2.SO_3H \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + SO_3 = CH_2\left\{\begin{matrix} SO_3H \\ SO_3H \end{matrix}\right. + CO_2$$

Die Methionsäure ist das niedere Homologe der oben beschriebenen Disulfäthylensäure und entsteht auch, wie leicht aus ihrer Bildungsweise verständlich ist, wenn man Acetonitril oder Acetamid mit einem Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure behandelt. Sie bildet das zweite Glied einer Reihe von Sulfosäuren, die als Substitutionsproducte von Sumpfgas betrachtet werden können; das erste ist die durch Oxydation von Methylmercaptan entstehende Sulfomethylsäure und das dritte die bei den Methylverbindungen erwähnte Trisulfomethinsäure:



Sulfomethylsäure	Disulfomethylensäure	Trisulfomethinsäure
CH_3SO_3H	$CH_2\left\{\begin{matrix} SO_3H \\ SO_3H \end{matrix}\right.$	$CH\left\{\begin{matrix} SO_3H \\ SO_3H \\ SO_3H \end{matrix}\right.$

Amide der Glycolsäure.

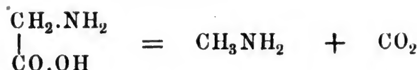
Glycolamid, $\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CO.NH_2 \end{matrix}$, entsteht, wenn man trocknes Ammoniak auf Glycolid einwirken lässt oder Aethylglycolat

mit Ammoniak zersetzt; es bildet farblose, leicht in Wasser lösliche Krystalle, schmeckt schwach süss und verbindet sich mit Säuren zu Salzen, die sich sehr leicht zersetzen.

Glycocoll, Amidoessigsäure, $\begin{array}{l} CH_2.NH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$. Diese mit der vorigen isomere Verbindung bildet sich beim Erhitzen der Chlor- und Bromessigsäure mit Ammoniak; sowie wenn man Glycocholsäure und Hippursäure mit Säuren oder Alkalien kocht (vergl. bei diesen Säuren). Ferner erhält man es durch Kochen von Leim mit verdünnter Schwefelsäure. Das Glycocoll ist in Wasser löslich und krystallisirt in grossen wasserhellen Krystallen; es schmeckt süss und wurde daher früher Leimzucker genannt. Es ist eine schwache Säure und bildet Salze, unter welchen die Kupferverbindung sehr charakteristisch ist; man erhält dieses Kupfersalz durch Auflösen von Kupferoxid in einer siedenden Glycocolllösung; beim Erkalten scheiden sich feine tiefblaue Nadeln aus von der Formel $(CH_2.NH_2.CO_2)_2Cu + H_2O$. Das Silbersalz auf dieselbe Weise aus Silberoxid dargestellt bildet farblose Krystalle $\begin{array}{l} CH_2.NH_2 \\ | \\ CO.OAg \end{array}$.

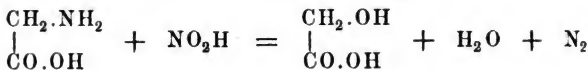
Das Glycocoll verbindet sich aber als Aminbase auch mit Säuren. Das Glycocollhydrochlorat, $\begin{array}{l} CH_2.NH_3Cl \\ | \\ CO.OH \end{array}$, krystallisirt in farblosen, leicht löslichen Säulen und bildet mit Platinchlorid ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Doppelsalz $2(C_2H_5NO_2HCl) + PtCl_4$. Auch mit vielen Salzen verbindet sich das Glycocoll zu gut krystallisirten Verbindungen wie z. B. $\begin{array}{l} CH_2.NH_3.NO_3 \\ | \\ CO.OAg \end{array}$

Mit trocknem Aetzbaryt erhitzt zersetzt sich das Glycocoll in Methylamin und Kohlendioxid:



$$\begin{array}{l} CH_2.NH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array} = CH_3NH_2 + CO_2$$

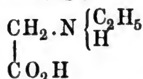
Durch salpetrige Säure wird es in Glycolsäure verwandelt:



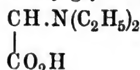
Methylglycocoll, Sarkosin, $\begin{array}{l} CH_2.N \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ H \end{array}\right. \\ | \\ CO.OH \end{array}$, entsteht durch Einwirkung von Methylamin auf Chloressigsäure und wenn Kreatin (siehe dieses) mit Barytwasser gekocht wird. Es bildet farblose Krystalle, schmeckt brennend süss, schmilzt bei hoher Temperatur und sublimirt ohne Zersetzung. Mit Säuren verbindet es sich zu Salzen; besonders charakteristisch ist das in grossen, hellgelben Achtflächnern krystallisirende Platindoppelsalz, $2(C_3H_7NO_2HCl) + PtCl_4$.

Ganz ähnliche Verbindungen erhält man durch Einwirkung von Aethylamin und Diäthylamin auf Chloressigsäure:

Aethylglycocoll



Diäthylglycocoll



Glycocollamid, $\begin{array}{l} CH_2.NH_2 \\ | \\ CO.NH_2 \end{array}$. Dieser Körper bildet sich in kleiner Menge, wenn man Aethylchloracetat oder auch Glycocoll mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol erhitzt. Das Glycocollamid bildet eine farblose, zerfliessliche Masse, ist stark alkalisch, zieht Kohlendioxid aus der Luft an, verbindet sich mit Säuren zu krystallisirten Salzen. Die freie Base zerfällt leicht in wässeriger Lösung in Glycocoll und Ammoniak.

Oxalylverbindungen.

Oxalsäure, $C_2O_2(OH)_2$.

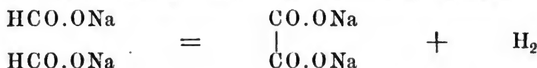
Diese wichtige Verbindung kommt fertig gebildet in der Natur vor und findet sich namentlich im Pflanzenreiche (in *Oxalis-, Rumex- und Rheumarten*) als Kalium- und Calciumsalz.

Synthetisch gebildet wird sie, wenn man Kohlendioxid auf Natrium, das bis zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt ist, einwirken lässt:



$$2\,CO_2 + Na_2 = C_2O_4Na_2$$

sowie beim Erhitzen von Natriumformiat für sich, das unter Entwicklung von Wasserstoff in Natriumoxalat übergeht:



$$\begin{matrix} HCO.ONa \\ HCO.ONa \end{matrix} = \begin{matrix} CO.ONa \\ | \\ CO.ONa \end{matrix} + H_2$$

Als Oxydationsproduct erhält man sie nicht nur aus Glycol, Glycolsäure u. s. w., sondern auch fast alle zur Klasse der Fettkörper und damit verwandten wasserstoffärmeren Substanzen gehörigen Verbindungen liefern bei Behandlung mit Salpetersäure, als eines der Endproducte der Oxydation, Oxalsäure. Auch durch Zusammenschmelzen mit Aetzkali gehen viele dieser Körper in Oxalsäure über. Aus Essigsäure entsteht sie, wenn man Natriumacetat mit Aetznatron und Kaliumpermanganat erhitzt.

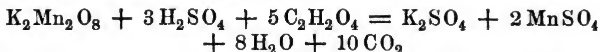
Um reine Oxalsäure darzustellen, erhitzt man 1 Theil Rohrzucker mit 8 Theilen gewöhnlicher Salpetersäure, so lange noch rothe Dämpfe entweichen, und lässt dann krystallisiren. Die im Handel vorkommende Säure gewinnt man durch Zusammenschmelzen von Sägespänen mit einem Gemische von Aetzkali (1 Aeq.) und Aetznatron (2 Aeq.). Die Lösung der Alkalien wird bis zum specif. Gewicht 1·35 eingedampft und dann so viel Sägespäne eingetragen, dass ein dicker Brei entsteht, der auf eisernen Platten ausgebreitet und allmählich erhitzt wird. Zuerst entweicht Wasser, dann schwillt die Masse auf, indem Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe entweichen, wobei sich ein eigenthümlich aromatischer Geruch entwickelt. Nachdem eine bis zwei Stunden lang auf 200⁰ erhitzt worden, ist die Holzfaser gänzlich zerstört und die Masse vollkommen löslich in

Wasser; sie enthält aber dann nur 1 bis 4 Proc. Oxalsäure und 0·5 Proc. Ameisensäure; man erhitzt nun vorsichtig unter Vermeidung von Verkohlung, bis die Masse vollkommen trocken erscheint; der Process ist dann beendet und die Schmelze enthält nun gegen 20 Proc. Oxalsäure. Das Schmelzproduct wird mit warmem Wasser behandelt, welches Kalium- und Natriumsalze auflöst, welche wieder in ätzende Alkalien umgewandelt werden, während schwerlösliches Natriumoxalat zurück bleibt. Dasselbe wird mit kochender Kalkmilch zersetzt und das so gebildete Calciumoxalat mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und die vom Gyps abgegossene Lösung zur Krystallisation abgedampft. Die so dargestellte Säure ist stets alkalihaltig.

Aus zwei Theilen Sägespänen erhält man einen Theil Oxalsäure; dieselbe bildet sich nur in Gegenwart von Aetzkali; bei Anwendung von Aetznatron allein erhält man nur Spuren der Säure.

Die Oxalsäure krystallisirt in farblosen Prismen, $C_2O_4H_2 + 2H_2O$, die bei 100° unter Entweichen des Krystallwassers zu einem weissen Pulver zerfallen. Die krystallisirte Säure löst sich in 8 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur; in kochendem Wasser ist sie viel leichter löslich; in Weingeist ist sie viel löslicher, als in Wasser.

Die wasserfreie Säure sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen; ihre Dämpfe reizen stark zum Husten; beim raschen Erhitzen zerfällt sie zum grössten Theil in Kohlenoxid, Kohlendioxid, Ameisensäure und Wasser. Oxydationsmittel zersetzen sie in Wasser und Kohlendioxid; man benutzt dieses Verhalten in der volumetrischen Analyse, um den Gehalt einer Kaliumpermanganatlösung festzustellen:



$$K_2Mn_2O_8 + 3H_2SO_4 + 5C_2H_2O_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 10CO_2$$

Kocht man Oxalsäure mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, so wird sie zu Glycolsäure reducirt:



$$\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + 2H_2 = \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + H_2O$$

Das Hydroxyl der Oxalsäure kann nicht durch die Elemente der Chlorgruppe ersetzt werden; mit Phosphorpentachlorid zerlegt sie sich nach der Gleichung:



$$PCl_5 + C_2H_2O_4 = POCl_3 + 2ClH + CO + CO_2$$

Salze der Oxalsäure. Die Oxalsäure ist eine kräftige zweibasische Säure und bildet Salze, von denen die der Alkalimetalle in Wasser ziemlich löslich, die anderen Metalle meistens schwerlöslich oder unlöslich sind.

Kaliumoxalat. Das normale Salz, $C_2O_4K_2 + H_2O$, krystallisirt im monoklinen System und ist leicht löslich in Wasser; das saure Salz, $C_2O_4\begin{cases}H\\K\end{cases} + H_2O$, gewöhnlich Kleesalz genannt, ist in kaltem Wasser schwer löslich, schmeckt sauer und findet sich im Sauerklee (*Oxalis*) und in Rumexarten. Dasselbe verbindet sich mit Oxalsäure zu einem schön krystallisirten Salze $C_2O_4\begin{cases}K\\H\end{cases} + C_2O_4H_2 + 2H_2O$, welches ebenfalls als Kleesalz im Handel vorkommt.

Das normale Natriumoxalat, $C_2O_4Na_2$, ist ein sandiges Pulver, das sehr schwer löslich in kaltem Wasser ist.

Ammoniumoxalat, $C_2O_4(NH_4)_2 + H_2O$, krystallisirt in rhombischen Säulen und dient als Reagens für Calciumsalze.

Calciumoxalat, C_2O_4Ca, kommt in Form von quadratischen Säulen, die 3 Molecüle Krystallwasser enthalten, in den Zellen verschiedener Pflanzen (Rhabarberwurzel und Flechten u. s. w.) vor, sowie im Urin und anderen thierischen Flüssigkeiten und bildet den Hauptbestandtheil der mit dem Namen Maulbeersteine bezeichneten Harnsteine. Mischt man die neutrale Lösung eines Calciumsalzes mit der eines Oxalates, so scheidet sich auch in äusserst verdünnter Lösung Calciumoxalat als krystallinischer Niederschlag aus, der in Wasser und Essigsäure unlöslich ist, sich aber leicht in Salzsäure und Salpetersäure löst.

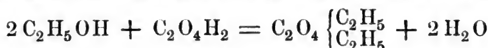
Ferroxalat, C_2O_4Fe, entsteht als schön gelber Niederschlag, wenn man Lösungen von Oxalsäure und Eisenvitriol mischt. Das Ferridoxalat, $(C_2O_4)_3Fe_2$, bildet sich durch Auflösen von Eisenhydroxyd in Oxalsäure und ist sehr löslich in Wasser.

Die Oxalate des Bleies, Quecksilbers und Silbers sind weisse, schwere Niederschläge. Das Silberoxalat verpufft beim Erhitzen; ebenso Mercuridoxalat, welches durch Schlag und Stoss sehr heftig explodirt.

Aether der Oxalsäure.

Methyloxalat, $C_2O_4(CH_3)_2$. Die Darstellung dieses Aethers ist schon bei Methylalkohol beschrieben worden. Er bildet farblose, rhombische Krystalle, die bei 51^0 schmelzen und 162^0 sieden; er ist in Wasser löslich und zersetzt sich damit besonders rasch beim Erhitzen in Methylalkohol und Oxalsäure.

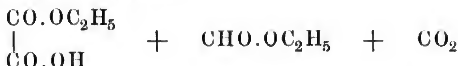
Aethyloxalat, $C_2O_4(C_2H_5)_2$, erhält man durch Destillation von absolutem Alkohol mit wasserfreier Oxalsäure:



$$2\,C_2H_5OH + C_2O_4H_2 = C_2O_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. + 2\,H_2O$$

Es ist eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit, die bei 186^0 siedet, in Wasser wenig löslich ist und sich damit entsprechend dem Methyläther zersetzt.

Bringt man es mit einer Lösung von Aetzkali in Weingeist in der Kälte zusammen, so scheidet sich krystallinisches Kaliumäthyloxalat, $C_2O_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right.$, aus. Die freie Aethyloxalsäure bildet sich auch als Nebenproduct bei der Darstellung des Aethyloxalates; sie ist im reinen Zustande kaum bekannt, da sie sich sehr leicht zersetzt; beim Erhitzen zerfällt sie, besonders leicht in Gegenwart von Glycerin, in Aethylformiat und Kohlendioxid:



$$\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\|\\CO.OH\end{matrix} \quad + \quad CHO.OC_2H_5 \quad + \quad CO_2$$

Sehr eigenthümlich ist die Einwirkung von Natrium und Kalium auf Aethyloxalat; das Metall löst sich darin beim Erhitzen unter reichlicher Entwicklung von Kohlenoxid auf und die zurückbleibende schwarze Masse liefert bei der Destillation Aethylcarbonat, welcher Aether zuerst durch diese Reaction entdeckt wurde. Ebenso wirken trocknes Natriumäthylat und Kaliumäthylat, welche Verbindungen, wenn man Aethyloxalat mit den Alkalimetallen zusammenbringt, im Anfang der Reaction gebildet werden. Neben Aethylcarbonat und Kohlenoxid entsteht bei dieser eigenthümlichen Zersetzung eine kleine Menge von Aethylalkohol und im Destillationsgefäss bleibt eine schwarze Masse zurück, welche neben den Alkalisalzen der Oxalsäure und etwas Ameisensäure noch andere Körper

von unbekannter Zusammensetzung enthält. Es ist bis jetzt nicht möglich, die Reaction, welche hierbei stattfindet, durch eine Gleichung wieder zu geben. Ganz anders als reines Natrium verhält sich Natriumamalgam gegen Aethyloxalat; es bildet sich dabei Desoxalsäure, die später beschrieben wird.

Amide der Oxalsäure.

Oxamid, $C_2O_2(NH_2)_2$. Aethyloxalat wird durch wässeriges Ammoniak leicht unter Abscheidung dieser Verbindung zersetzt:



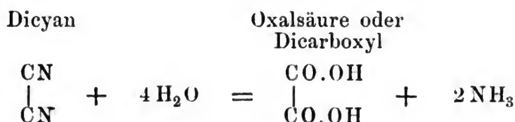
$$C_2O_2(OC_2H_5)_2 + 2NH_3 = C_2O_2(NH_2)_2 + 2C_2H_5OH$$

Oxamid bildet sich auch, wenn man normales Ammoniumoxalat für sich erhitzt:



$$C_2O_4(NH_4)_2 = C_2O_2(NH_2)_2 + 2H_2O$$

Ferner entsteht es, wenn man einer Lösung von Cyangas im Wasser etwas Aldehyd zusetzt oder dieses Gas in concentrirte Salzsäure leitet; umgekehrt geht das Oxamid wieder leicht in Cyangas über, wenn man es mit Phosphorpentoxid erhitzt. Diese Reactionen zeigen, dass das Cyangas das Nitril der Oxalsäure ist:

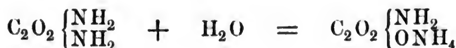


Dicyan — Oxalsäure oder Dicarboxyl

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 4H_2O = \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + 2NH_3$$

Das Oxamid ist ein krystallinisches, weisses Pulver, das sehr wenig löslich in Wasser und Weingeist ist. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien verwandelt es sich durch Aufnahme von Wasser in Oxalsäure und Ammoniak. Mit Quecksilberoxyd erhitzt liefert es Harnstoff und Kohlendioxid.

Oxaminsäure, $C_2O_2\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases}$, bildet sich beim Erhitzen des sauren Ammoniumoxalats, sowie beim Kochen des Oxamids mit wässerigem Ammoniak:



$$C_2O_2\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + H_2O = C_2O_2\begin{cases}NH_2\\ONH_4\end{cases}$$

Die Oxaminsäure ist ein weisses, krystallinisches, in Wasser nicht sehr lösliches Pulver; sie ist einbasisch und bildet gut krystallisirte Salze. Mit Wasser erhitzt geht sie leicht wieder in das saure Ammoniumoxalat über.

Aethyloxamat oder Oxamäthan, $C_2O_2\left\{\begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$, wird erhalten, wenn man Aethyloxalat in mit Ammoniak gesättigtem absoluten Alkohol auflöst und die Lösung verdunstet. Es bildet perlglänzende Blättchen; durch wässeriges Ammoniak wird es in Oxamid und Alkohol zerlegt. Metamer mit dieser Verbindung ist die Aethyloxaminsäure, $C_2O_2\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right.\\OH\end{matrix}\right.$, die sich bildet, wenn man das saure Aethylaminsalz der Oxalsäure auf 180° erhitzt; diese Säure bildet ein krystallinisches, aus verfilzten Nadeln bestehendes Sublimat; sie ist löslich in Wasser und eine starke einbasische Säure.

Oxalohydroxamsäure oder Dihydroxyloxamid, $C_2O_2\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}\right.\\N\left\{\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$, bildet sich, wenn man eine weingeistige Hydroxylaminlösung mit Aethyloxalat erhitzt. Sie bildet in kaltem Wasser schwer lösliche, farblose Krystalle, die auf 103° erhitzt wie Schiesspulver verpuffen. Diese Verbindung hat den Charakter einer zweibasischen Säure und bildet krystallisirte Salze, die beim Erhitzen heftig explodiren.

Aldehyde der Oxalsäure.

Die zweibasische Oxalsäure kann zwei Aldehyde bilden:

Glyoxylsäure






Glyoxal





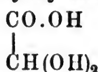
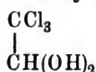
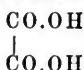
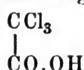

Beide Verbindungen sind bekannt, sie bilden sich neben Glycolsäure und Oxalsäure bei der Oxydation von Weingeist mit Salpetersäure.

Glyoxylsäure, $C_2H_2O_4$, entsteht auch neben Glycolsäure, wenn man Oxalsäure mit Zink und verdünnter Schwefelsäure kocht, sowie wenn man Dichloressigsäure mit Wasser und Sil-

beroxid erhitzt. Bei der letzteren Reaction entsteht zuerst Monochlorglycolsäure:



welche mit Silberoxid erhitzt Glyoxylsäure liefert. Die freie Säure bildet einen dicken sauern Syrup und ist eine Art von Hydrat d. h. sie steht in der nämlichen Beziehung zu Oxalsäure, wie das sogenannte Chloralhydrat zu Trichloressigsäure:

Glyoxylsäure	Chloralhydrat
	
Oxalsäure	Trichloressigsäure
	

Oxydirende Körper führen die Glyoxylsäure in Oxalsäure über. Ihre Salze vereinigen sich mit den sauren Alkalisulfiten zu krystallisirten Verbindungen, wie $\begin{array}{l} CH_2O.SO_3Na \\ | \\ CO_2Na \end{array}$. Erwärmt man die Säure mit einer Lösung von Silbernitrat in Ammoniak, so scheidet sich ein Silberspiegel aus:



$$C_2H_4O_4 + Ag_2O = C_2H_2O_4 + Ag_2 + H_2O$$

Glyoxal oder Oxalaldehyd, $C_2H_2O_2$. Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man, wie bei Glycolsäure beschrieben ist, kocht aber das rohe Calciumglycolat nicht mit Wasser, sondern setzt Weingeist hinzu, wodurch alles Calciumglycolat und Glyoxylat gefällt wird, während Glyoxal in Lösung bleibt. Die Lösung giebt mit saurem Natriumsulfit geschüttelt Krystalle von Glyoxalnatriumsulfit aus, welches mit Baryumchlorid zusammengebracht in die entsprechende, schwer lösliche Baryumverbindung übergeht, welche mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird. Das Glyoxal ist eine zerfliessliche, krystallinische Masse, die durch schwache Salpetersäure in Glyoxylsäure, durch stärkere in Oxalsäure verwandelt wird. Es ist isomer mit Glycolid und geht noch leichter wie dieses, mit Alkalien behandelt, in Glycolsäure über.

Propylenverbindungen.

Propylen, C_3H_6. Dieses dem Aethylen sehr ähnliche Gas bildet sich, wenn Propylalkohol mit Schwefelsäure erwärmt wird, oder wenn man secundäres Propyljodid mit alkoholischer Kalilösung erhitzt. Reines Propylen stellt man am besten dar durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Allyljodid, C_3H_5J. Propylen entsteht auch, wenn man den Dampf von Amyl- oder Butylalkohol durch ein rothglühendes Rohr leitet, sowie wenn Valeriansäure und andere fette Säuren mit Aetzkalk erhitzt werden; es tritt nebst seinen Homologen bei der trocknen Destillation vieler organischer Körper auf und ist deshalb im Leuchtgas enthalten.

Das Propylen ist ein farbloses Gas, das sich durch starken Druck zu einer Flüssigkeit verdichten lässt; mit Jodwasserstoff verbindet es sich leicht zu secundärem Propyljodid:

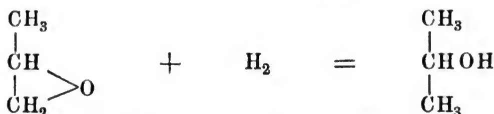


$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + \left.\begin{matrix} J \\ H \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHJ \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Propylendichlorid, $C_3H_6Cl_2$, ist eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, die sich sowohl durch directe Vereinigung von Chlor und Propylen, als auch bei der Einwirkung von Chlor auf Propan bildet; es siedet bei 96°.

Propylendibromid, $C_3H_6Br_2$, siedet bei 142°; man benutzt dasselbe zur Darstellung anderer Propylenverbindungen.

Propylenglycol, $C_3H_6(OH)_2$, wird aus Propylenbromid in derselben Weise erhalten, wie Aethylenglycol aus Aethylenbromid. Es ist eine dicke, süss schmeckende Flüssigkeit, die bei 188° siedet. Jodwasserstoff reducirt diesen Alkohol zu secundärem Propyljodid. Sättigt man ihn mit Salzsäuregas und erhitzt, so entsteht Propylenchlorhydrin, $C_3H_6\begin{cases}OH \\ Cl\end{cases}$, welches bei 127° siedet und durch Aetzkali unter Bildung von Propylenoxid, C_3H_6O, zersetzt wird. Die letztere Verbindung ist eine in Wasser lösliche, bei 35° siedende Flüssigkeit, welche durch Wasserstoff im Entstehungszustande in secundären Propylalkohol übergeführt wird:



Trimethylendibromid, $C_3H_6Br_2$. Das zur Klasse der wasserstoffärmeren Verbindungen gehörende Allylbromid, C_3H_5Br, verbindet sich leicht mit Bromwasserstoff, wobei zwei isomere Verbindungen entstehen; die in kleinerer Menge vorhandene ist das gewöhnliche Propylendibromid:



Das in grösserer Menge vorhandene Trimethylendibromid bildet nach der Gleichung:

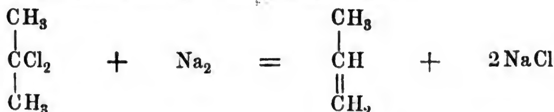


Es ist eine bei 163° siedende Flüssigkeit, die mit Silberacetat und Eisessig erhitzt einen Essigäther liefert, der durch Verseifen mit Aetzbaryt sich in Trimethylenglycol oder normalen Propylenalkohol, $C_3H_6(OH)_2$, verwandelt, eine dicke, süss schmeckende Flüssigkeit, die gegen 212° siedet.

Propylidendichlorid oder Methylchloracetol, $C_3H_6Cl_2$. Diese mit Propylenchlorid isomere Verbindung bildet sich bei der Destillation von Dimethylketon mit Phosphorchlorid:



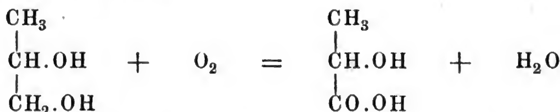
Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 70° siedet; erhitzt man sie mit Natrium, so bildet sich gewöhnliches Propylen und nicht ein damit isomerer Kohlenwasserstoff:



Durch alkoholische Kalilösung wird es in Monobrompropylen, C_3H_5Cl, verwandelt; eine bei 23⁰ siedende Flüssigkeit, die auch durch dieselbe Reaction aus Propylenchlorid entsteht.

Lactylverbindungen.

Milchsäure oder α-Oxypropionsäure, $C_3H_6O_3$. Diese Säure steht genau in derselben Beziehung zu Propylenglycol, wie die Glycolsäure zu Aethylenglycol und bildet sich daher, wenn Propylenglycol in Gegenwart von Luft mit Platinschwarz in Berührung kommt:

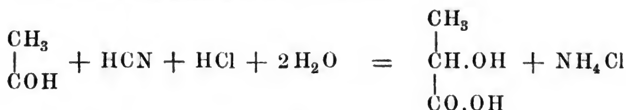


$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} + O_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + H_2O$$

Die Milchsäure ist im türkischen Opium und im Magensaft aufgefunden worden und bildet sich leicht durch eine besondere Art von Gährung aus Zucker und Gummiarten und aus Stärkmehl; sie ist daher in der sauren Milch, im Sauerkraut, in dem gegohrenen Runkelrübensafte und in der Gerberlohe enthalten; auch wenn Traubenzucker mit Natronlauge erwärmt wird, entsteht Milchsäure neben anderen Producten.

Von anderen Bildungsweisen sind die folgenden von theoretischem Interesse:

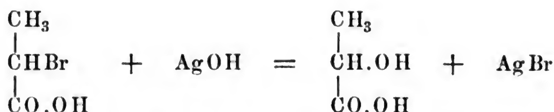
1. Wasserfreie Blausäure verbindet sich mit Aldehyd zu einer eigenthümlichen Verbindung, C_2H_4O, HCN, welche bei 183⁰ siedet, aber dabei wieder zum Theil in Aldehyd und Blausäure zerfällt; dieselbe Zersetzung erleidet sie durch Aetzkali. Concentrirte Salzsäure wirkt heftig darauf ein unter Bildung von Salmiak und Milchsäure:



$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COH \end{array} + HCN + HCl + 2H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + NH_4Cl$$

2. Erhitzt man gleiche Molecüle Propionsäure und Brom auf 150⁰, so bildet sich α-Brompropionsäure, welche mit Silberoxid und Wasser erhitzt in Milchsäure übergeht, gerade wie

unter diesen Umständen die Bromessigsäure sich in Glycolsäure verwandelt:



Um grössere Mengen von Milchsäure darzustellen, löst man 3 Kilo Rohrzucker und 15 Gramme Weinsäure in 17 Litern siedenden Wassers auf und setzt zu dieser Lösung, nachdem sie einige Tage gestanden hat, 100 Gramme alten Käse, der in 4 Litern saurer Milch vertheilt ist, sowie 1200 Gramme Zinkoxid hinzu und lässt das Gemisch 8 bis 10 Tage lang bei einer Temperatur von 40 bis 45° stehen. Man erhitzt dann zum Sieden, filtrirt, dampft ein und bringt das gebildete Zinklactat zum Krystallisiren, reinigt es durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser und zersetzt es in wässeriger Lösung durch Schwefelwasserstoff und dampft im Wasserbade ein. Um noch darin enthaltene Beimischungen (Mannit u. s. w.) zu trennen, löst man den Rückstand in wenig Wasser und schüttelt mit Aether. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten reine Milchsäure als syrupdicke, farblose Flüssigkeit, welche nicht unzersetzt flüchtig ist.

Lactate. Die Alkalisalze der Milchsäure sind leicht in Wasser löslich; sie krystallisiren nicht, sondern bleiben beim Verdampfen der Lösung als amorphe Massen zurück.

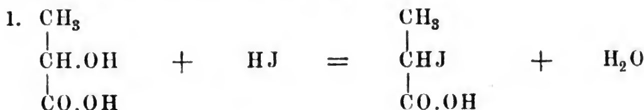
Calciumlactat, $(C_3H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$, krystallisirt in zu Warzen vereinigten Nadeln und ist ziemlich löslich in Wasser.

Zinklactat, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, ist das charakteristischste Salz der Milchsäure; es bildet vierseitige, glänzende Prismen und löst sich in 58 Theilen kalten und 6 Theilen kochenden Wassers; in Alkohol ist es unlöslich.

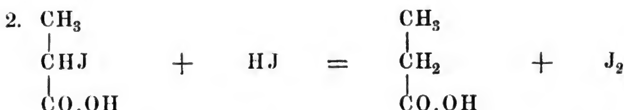
Ferrolactat, $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$, wird als Arzneimittel benutzt und lässt sich leicht aus sauren Molken und Eisenfeile gewinnen. Es bildet krystallinische, beinahe farblose Krusten und ist wenig in Wasser löslich.

Mischt man Milchsäure mit Phosphordijodid, P_2J_4, und trägt die Mischung in Wasser ein, so bildet sich α-Jodpropionsäure, eine in Wasser unlösliche ölige Flüssigkeit, welche mit Jodwasserstoffsäure auf 150° erhitzt sich in Propionsäure

verwandelt; dieser Uebergang von Milchsäure in Propionsäure erklärt sich durch die Gleichungen:

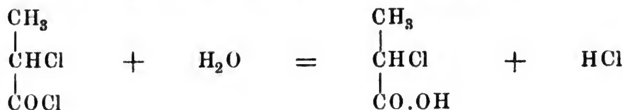


1. $CH_3 \cdot CH.OH \cdot CO.OH + HJ = CH_3 \cdot CHJ \cdot CO.OH + H_2O$



2. $CH_3 \cdot CHJ \cdot CO.OH + HJ = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO.OH + J_2$

Destillirt man ein Molecül Calciumlactat mit zwei Molecülen Phosphorchlorid, so erhält man Lactylchlorid, $C_3H_4OCl_2$, eine Flüssigkeit, die bis jetzt nicht von dem dabei gebildeten Phosphoroxychlorid vollständig getrennt werden konnte; mischt man dieselbe vorsichtig mit kaltem Wasser, so zersetzt sie sich damit in Salzsäure und α-Chlorpropionsäure, eine farblose, bei 186⁰ siedende Flüssigkeit:



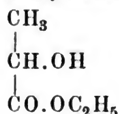
$CH_3 \cdot CHCl \cdot COCl + H_2O = CH_3 \cdot CHCl \cdot CO.OH + HCl$

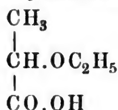
Aether der Milchsäure.

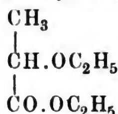
Da die Milchsäure zugleich Alkohol und Säure ist, so bildet sie, wie die Glycolsäure, verschiedene ätherartige Verbindungen.

Aethyllactat oder Milchsäure-Aethyläther ist eine farblose, neutrale Flüssigkeit, die bei 156⁰ siedet und sich bildet, wenn man Milchsäure mit absolutem Alkohol erhitzt. Dieser Aether ist in Wasser löslich und zersetzt sich damit in Weingeist und Milchsäure. Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung auf; erhitzt man die so erhaltene Verbindung mit Aethyljodid, so entsteht Diäthyllactat, eine ebenfalls bei 156⁰ siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, die mit Kalilauge erhitzt sich in Kaliumäthyllactat verwandelt. Die freie Aethylmilchsäure ist noch wenig be-

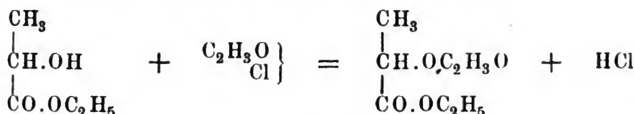
kannt. Die Constitution dieser Verbindungen ergiebt sich aus den folgenden Formeln:


Aethyllactat

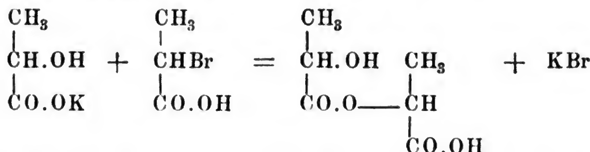

Aethylmilchsäure


Diäthyllactat

Acetylmilchsäure. Erhitzt man Aethyllactat mit Acetylchlorid, so bildet sich der bei 177° siedende Acetylmilchsäureäthyläther, eine obstartig riechende Flüssigkeit, welche mit Wasser 2 bis 3 Stunden lang auf 150° erhitzt, sich in Alkohol und Acetylmilchsäure zersetzt. Diese Säure bildet eine stark saure, syrupsdicke Flüssigkeit; ihre Bildung und Constitution ergiebt sich aus der Gleichung:



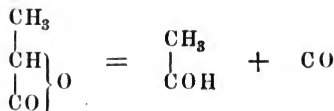
Milchsäureanhydrid, $C_6H_{10}O_5$. Mit diesem Namen bezeichnet man den gelblichen amorphen Rückstand, der zurückbleibt, wenn Milchsäure auf 130° erhitzt wird; diese Verbindung ist ein Aether, der zwei Milchsäurereste enthält, von denen der eine als Säureradical und der andere als Alkoholradical fungirt; man erhält sie daher auch synthetisch, wenn man Kaliumlactat mit α-Brompropionsäure erhitzt:



Mit Wasser, am besten in Gegenwart von Alkalien geht diese Verbindung wieder in Milchsäure über.

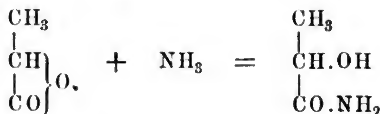
Lactid, $C_3H_4O_2$. Das eigentliche Anhydrid der Milchsäure entsteht unter Austritt von Wasser aus der vorigen Verbindung, wenn dieselbe auf 210° erhitzt wird. Aus Alkohol krystallisirt es in glänzendweissen, rhombischen Tafeln, die sich wenig in Wasser lösen und in längerer Berührung damit

zu Milchsäure vereinigen. Beim raschen Erhitzen zerfällt das Lactid in Kohlenoxid und Aldehyd:



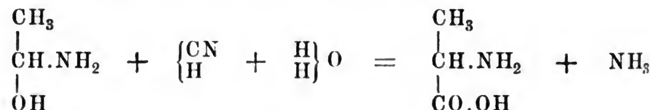
Amide der Milchsäure.

Lactamid, $\begin{array}{l} C_2H_4OH \\ | \\ CO.NH_2 \end{array}$. Ammoniak vereinigt sich mit Lactid zu dieser Verbindung:



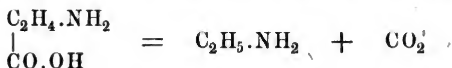
Es bildet sich auch, wenn Aethyllactat mit Ammoniak erhitzt wird. Das Lactamid ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in farblosen Tafeln, die bei 74° schmelzen. Mit Kalilauge erhitzt, geht es unter Entweichen von Ammoniak in Milchsäure über.

Alanin oder Amidopropionsäure, $\begin{array}{l} C_2H_4.NH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$, wird gebildet, wenn man den Aethyläther der *α*-Propionsäure mit Ammoniak erhitzt, so wie auch wenn man 2 Theile Aldehydammoniak und 1 Theil wasserfreier Blausäure mit einem Ueberschusse von verdünnter Salzsäure kocht:



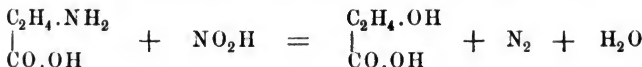
Beim Eindampfen der Lösung krystallisiren Salmiak und salzsaures Alanin aus, welches letztere man in absolutem Alkohol löst und mit Bleihydroxid behandelt; es bildet sich Bleichlorid und die Lösung enthält Bleiamidopropionat, welches

man mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt das Alanin in glänzenden Prismen. Es ist leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und unlöslich in Aether; es reagirt neutral und besitzt einen süssen Geschmack. Vorsichtig erhitzt sublimirt es; beim raschen Erhitzen aber zerfällt es zum Theil in Aethylamin und Kohlendioxid:



$$\begin{array}{l} C_2H_4.NH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array} = C_2H_5.NH_2 + CO_2$$

Wie das Glycocoll, so verbindet sich auch das Alanin mit Säuren zu leicht löslichen Salzen und verhält sich zugleich als schwache Säure und bildet Metallverbindungen. Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht es in Milchsäure über:

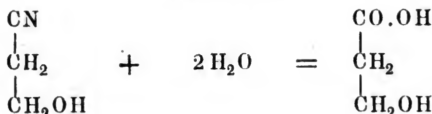


$$\begin{array}{l} C_2H_4.NH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array} + NO_2H = \begin{array}{l} C_2H_4.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + N_2 + H_2O$$

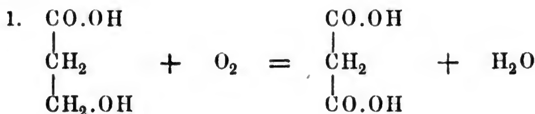
Paralactyl- und Malonylverbindungen.

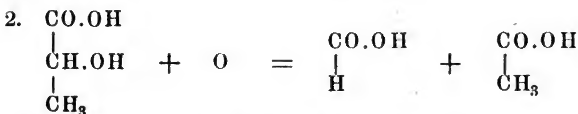
Para- oder Fleischmilchsäure. Diese mit der Milchsäure isomere Säure findet sich in verschiedenen thierischen Secreten, namentlich aber in der Fleischflüssigkeit neben einer anderen noch nicht näher untersuchten, der gewöhnlichen Milchsäure sehr ähnlichen, aber optisch activen Säure. In ihren physikalischen Eigenschaften zeigen die Milchsäuren grosse Aehnlichkeit; aber die Salze unterscheiden sich sowohl durch ihren Gehalt an Krystallwasser als auch ihre Löslichkeit; namentlich sind die Paralactate sehr löslich und schwer krystallisirbar.

Die Ursache der Isomerie der beiden Säuren ergiebt sich sowohl aus ihren Bildungsweisen, als auch ihren Zersetzungen. Wie die gewöhnliche Milchsäure aus Aldehyd (Aethylidenoxid) erhalten werden kann, so lässt sich die Fleischmilchsäure aus Aethylenverbindungen darstellen. Erhitzt man Aethylenchlorhydrin mit Kaliumcyanid, so bildet sich das noch nicht rein dargestellte Aethylencyanhydrin oder Nitril der Paramilchsäure, welches mit Kalilauge gekocht sich in diese Säure verwandelt:



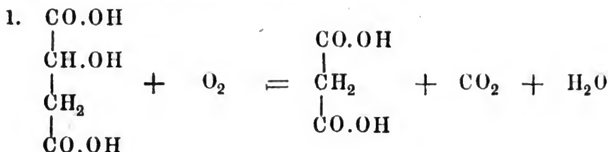
Die Para- oder **Aethylenmilchsäure** ist daher zugleich eine einbasische Säure und ein primärer Alkohol, während die gewöhnliche oder **Aethylidenmilchsäure** zugleich ein secundärer Alkohol ist. Durch Oxydation mit Chromsäure geht daher die erstere in die zweibasische Malonsäure über, während die letztere dabei in Essigsäure und Ameisensäure (oder Kohlendioxid) zerfällt.

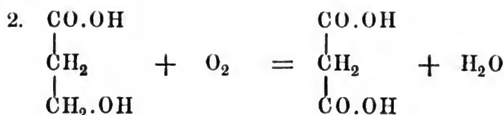


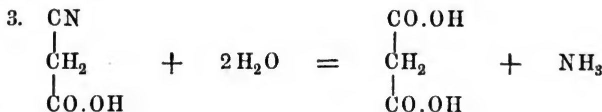


Eine vierte mit der Milchsäure isomere Verbindung, die **β-Oxypropionsäure**, wird unter Glycerinsäure beschrieben werden.

Malonsäure, $C_3H_4O_4$. Diese Säure wurde zuerst durch Oxydation von Aepfelsäure erhalten; sie entsteht aber auch, wenn man Paramilchsäure mit einer Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandelt, sowie beim Kochen der Cyanessigsäure mit Alkalien; diese verschiedenen Bildungsweisen stellen sich folgendermaassen dar:





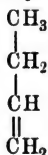


Die Malonsäure krystallisirt in grossen Blättern, ist leicht in Wasser löslich, schmilzt bei 132⁰ und zerfällt beim stärkeren Erhitzen in Essigsäure und Kohlendioxid. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser, die der übrigen Metalle schwerlöslich oder unlöslich.

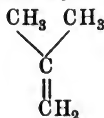
Butylenverbindungen.

Man kennt zwei isomere Kohlenwasserstoffe, C_4H_8:

Butylen



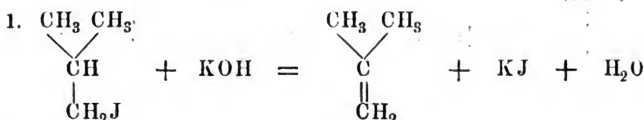
Isobutylen

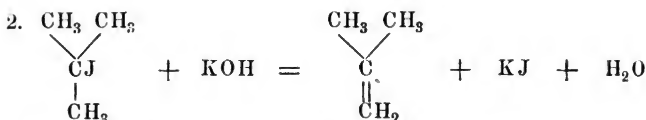


Butylen findet sich im Leuchtgas und namentlich im Oelgas; reines Butylen erhält man durch Einwirkung von weingeistiger Kalilösung auf secundäres Butyljodid; es ist ein farbloses Gas, das sich durch Abkühlung zu einer bei $+ 1^0$ siedenden Flüssigkeit verdichtet. Mit Brom verbindet es sich unter Erwärmung zu dem bei 159^0 siedenden **Butylendibromid**, $C_4H_8Br_2$; ebenso verbindet es sich leicht mit Jodwasserstoff zu secundärem Butyljodid. Von wässeriger unterchloriger Säure wird es langsam absorbirt unter Bildung von **Butylenchlorhydrin**, $C_4H_8\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.$, welches in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht in secundären Butylalkohol übergeht.

Isobutylen bildet sich bei Einwirkung von Zinkchlorid auf **Gährungsbutylalkohol**, sowie durch Zersetzung des Amyl-

alkohols bei Rothglühhitze und tritt neben Tetramethylbutan (sogenanntes Dibutyl) auf, wenn Kaliumvalerat der Elektrolyse unterworfen wird. Reines Isobutylen erhält man durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Isobutyljodid und auf tertiäres Butyljodid:





Das Isobutylen siedet bei — 7° und riecht unangenehm, dem Leuchtgas ähnlich. Wie bei den Butylverbindungen schon erwähnt, lässt es sich leicht wieder in solche überführen. Mit Brom vereinigt es sich zu dem bei 156° siedenden Isobutylenbromid, $C_4H_8Br_2$, welches sich leicht in Isobutylenglycol, $C_4H_8\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, verwandeln lässt. Dieser Alkohol ist eine dicke, in Wasser lösliche, süssschmeckende Flüssigkeit, die bei 183° siedet. Erhitzt man das Dibromid mit einer weingeistigen Aetzkalilösung, so entsteht Monbromisobutylen, C_4H_7Br.

Behandelt man dasselbe mit Silberoxid, so bildet sich das Silbersalz der Isobuttersäure:

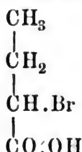


Säuren von der Formel $C_4H_8O_3$.

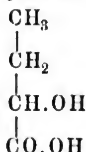
Butyllactinsäure oder *α*-Oxybuttersäure. Durch Erhitzen von Brom mit Buttersäure bildet sich die gegen 217° unter theilweiser Zersetzung siedende *α*-Monobrombuttersäure, $C_4H_7BrO_2$, die mit Silberoxid und Wasser gekocht sich in Butyllactinsäure, $C_4H_7(OH)O_2$, verwandelt, welche zerfliessliche, rosettenförmig gruppirte Krystalle bildet. Ihre Salze krystallisiren gut; das luftbeständige Zinksalz ist in Wasser schwer löslich.

Mit Ammoniak giebt die α-Brombuttersäure das in kleinen Nadeln krystallisirende Butalanin oder α-Amidobuttersäure, $C_4H_7(NH_2)O_2$. Die Bildung der Oxybuttersäure aus Buttersäure entspricht vollkommen der der gewöhnlichen Milchsäure aus Propionsäure; beide Oxysäuren haben daher wohl eine ähnliche Constitution, und dies wird um so wahrscheinlicher, als man auch in anderen analogen Fällen beobachtet hat, dass bei Einwirkung von Chlor und Brom auf Kohlenstoffverbindungen, die Wasserstoffvertretung zuerst in nächster Nachbarschaft von schon vorhandenen negativen Elementen (Cl, Br, O) stattfindet. Hieraus ergeben sich folgende Constitutionsformeln:

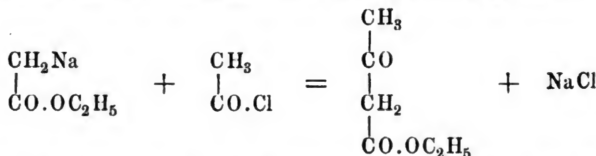
α-Brombuttersäure



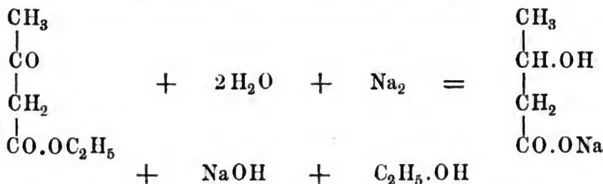
α-Oxybuttersäure



β-Oxybuttersäure. Versetzt man das durch Einwirkung von Natrium auf Essigäther erhaltene Product mit einer dem angewandten Natrium äquivalenten Menge von Acetylchlorid, so bildet sich der Aethyläther der Acetylo-Essigsäure:



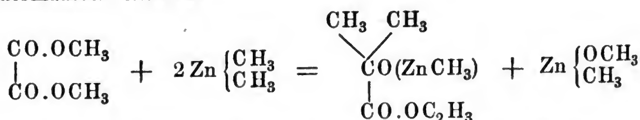
Durch Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam auf diesen Aether bildet sich das Natriumsalz der β-Oxybuttersäure:



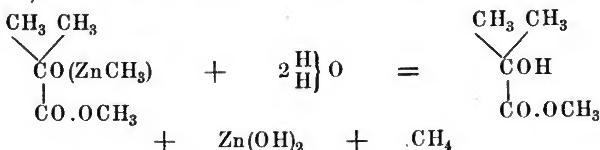
Die daraus durch Zersetzung mit Schwefelsäure erhaltene freie Säure bildet einen zähen Syrup, der an der Luft unter

Aufnahme von Wasser bald zerfliesst. Die Salze sind alle leicht in Wasser löslich und schwierig krystallisirbar. Das Zinksalz bildet eine amorphe, spröde, an feuchter Luft zerfliessliche Masse.

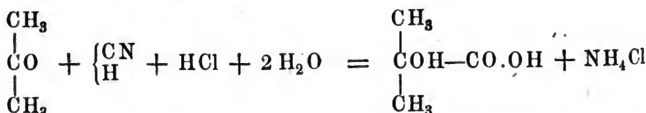
Oxyisobuttersäure bildet sich durch Oxydation des Isobutylenglycols, sowie wenn Bromisobuttersäure mit Baryumhydroxid erhitzt wird. Synthetisch lässt sich diese Säure aus Oxalsäure erhalten, wenn man deren Methyläther mit Methyljodid und Zink längere Zeit gelinde erwärmt; bei dieser Reaction bildet sich zuerst Zinkmethyl, das auf das Oxalat folgendermaassen einwirkt:



Bringt man Wasser zu der sich bildenden krystallinischen Masse, so entweicht Sumpfgas, und es bildet sich neben Zinkhydroxid der Methyläther der Oxyisobuttersäure (Dimethoxalsäure):



Auch aus Aceton (Dimethylketon) erhält man Oxyisobuttersäure durch eine Reaction, die ganz der Bildung von Milchsäure aus Aldehyd entsprechend ist. Man lässt ein Gemisch von Blausäure, Aceton und Salzsäure mehrere Wochen stehen und erhitzt dann längere Zeit zum Kochen, wobei folgende Reaction statt hat:



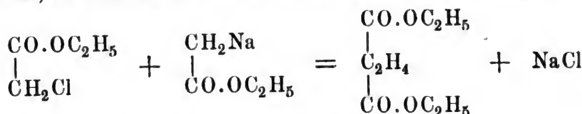
Die Oxyisobuttersäure, welche durch diese Reaction zuerst erhalten und daher Acetonsäure genannt wurde, ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in langen Nadeln; sie schmilzt bei 79°, sublimirt leicht schon bei gelindem Erhitzen und

siedet bei 212°. Das in Wasser schwer lösliche Zinksalz krystallisirt in mikroskopischen sechsseitigen Blättchen.

Succinylverbindungen.

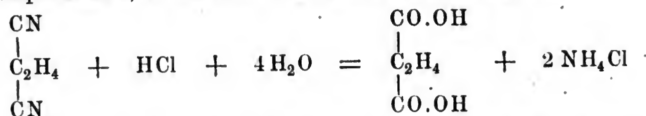
Bernsteinsäure oder Succinsäure, $C_4H_6O_4$. Die Bernsteinsäure findet sich im Bernstein (*succinum*) und in anderen Harzen, in verschiedenen Pflanzen (*Artemisia Absinthium*, *Lactuca virosa*) und auch in kleiner Menge im thierischen Organismus. Sie entsteht bei der Oxydation vieler Kohlenstoffverbindungen; so liefern alle fetten Säuren von der Buttersäure an, beim Kochen mit Salpetersäure, Säuren der Oxalsäurereihe, worunter immer Bernsteinsäure in grosser Menge sich findet. Ferner bildet sie sich bei verschiedenen Gährungsprocessen, in kleiner Menge bei der Alkoholgährung, in grosser Menge bei der Gährung der Aepfelsäure, aus welcher Säure, sowie auch aus Weinsäure, sie sich leicht durch Reduction mit Jodwasserstoff bildet (vergl. bei diesen Säuren). Synthetisch lässt sich Bernsteinsäure aus Essigsäure, aus Aethylen, sowie aus β-Chlorpropionsäure darstellen.

1. Wenn man Natriumessigäther mit Aethylchloracetat erhitzt, so bildet sich der Aethyläther der Bernsteinsäure:



$$\begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2Na \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ | \\ C_2H_4 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} + NaCl$$

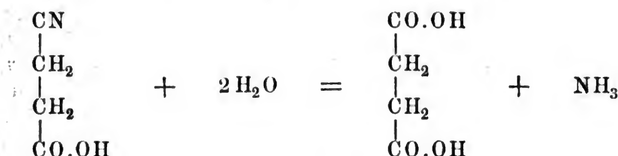
2. Wird Aethylendibromid mit Kaliumcyanid und Weingeist längere Zeit erhitzt, so bildet sich Succinonitril (Aethylencyanid), ein fester, krystallinischer Körper, der gegen 37° zu einer braunen, öligen Flüssigkeit sich verflüssigt. Es ist in Wasser und Weingeist löslich und nicht destillirbar. Kocht man es mit Kalilauge oder erhitzt es mit Salzsäure oder Salpetersäure, so wird es in Bernsteinsäure verwandelt:



$$\begin{matrix} CN \\ | \\ C_2H_4 \\ | \\ CN \end{matrix} + HCl + 4H_2O = \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ C_2H_4 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + 2NH_4Cl$$

Succinonitril entsteht auch durch Elektrolyse einer concentrirten Lösung von Kaliumcyanacetat; eine Reaction, welche genau analog der Bildung von Dimethyl aus Kaliumacetat ist.

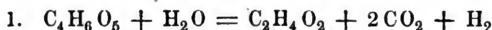
3. Wird der Aethyläther der β-Chlorpropionsäure (siehe Glycerinsäure) mit Kaliumcyanid erhitzt, so erhält man die Aethylverbindung der β-Cyanpropionsäure, welche ebenfalls beim Kochen mit Kalilauge Bernsteinsäure liefert:



$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2\,H_2O = \begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array} + NH_3$$

Zur Darstellung grösserer Mengen von Bernsteinsäure unterwirft man Bernstein der trocknen Destillation, erhitzt den wässerigen Theil des Destillats zum Kochen, filtrirt siedend heiss und reinigt die sich beim Erkalten ausscheidende Säure, die noch durch brenzliches Oel verunreinigt ist, durch Kochen mit Salpetersäure.

Aus rohem Calciummalat (äpfelsaurem Kalk) erhält man sie, wenn man zu diesem Salze 6 Theile Wasser und $^1/_4$ Bierhefe zusetzt und das Gemisch einige Tage lang bei einer Temperatur von 30^0 bis 40^0 stehen lässt. Das so erhaltene Calciumsuccinat wird dann durch Schwefelsäure zersetzt. Bei dieser Gährung entwickelt sich Kohlendioxid und es bildet sich zugleich auch Essigsäure; wahrscheinlich verlaufen dabei folgende zwei Reactionen gleichzeitig:



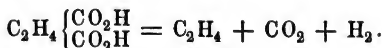
1. $C_4H_6O_5 + H_2O = C_2H_4O_2 + 2\,CO_2 + H_2$



2. $C_4H_6O_5 + H_2 \quad = C_4H_6O_4 + H_2O$

Die Bernsteinsäure krystallisirt in farblosen, monoklinischen Prismen, die bei 180^0 schmelzen und bei 235^0 unter Sieden in das Anhydrid und Wasser zerfallen. Sie löst sich in ungefähr 23 Theilen kalten Wassers und in grosser Menge im siedenden Wasser.

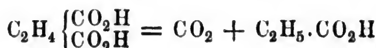
Zersetzt man Kaliumsuccinat durch den galvanischen Strom, so entwickelt sich am Sauerstoffpol ein Gemenge von Aethylen und Kohlendioxid:



$$C_2H_4\begin{cases}CO_2H \\ CO_2H\end{cases} = C_2H_4 + CO_2 + H_2.$$

Setzt man eine wässerige Lösung von Bernsteinsäure in Ge-

genwart eines Uranidsalzes dem Sonnenlichte aus, so zerfällt sie in Propionsäure und Kohlendioxid:



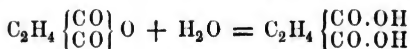
$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right. = CO_2 + C_2H_5.CO_2H$$

Die Alkalisalze der Bernsteinsäure sind in Wasser leicht löslich; die der übrigen Metalle wenig löslich oder unlöslich. Versetzt man die neutrale Lösung eines Succinates mit einer neutralen Ferrichloridlösung, so scheidet sich rothbraunes basisches Ferridsuccinat als gallertartiger Niederschlag ab. Man benutzt diese Reaction zur Nachweisung dieser Säure sowohl, als auch zur Trennung des Eisens von Mangan.

Aethylsuccinat, $C_4H_4O_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$, bildet sich, wenn man Chlorwasserstoff in eine heiss gesättigte Lösung von Bernsteinsäure in Alkohol einleitet. Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel, das bei 217⁰ siedet.

Aethylbernsteinsäure, $C_4H_4O_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right.$, erhält man, wenn man Bernsteinsäureanhydrid mit absolutem Alkohol erhitzt. Farblose, syrupartige, in Wasser lösliche Flüssigkeit, deren Salze meistens in Wasser löslich sind.

Bernsteinsäureanhydrid, $C_4H_4O_3$, wird am besten dargestellt durch Destillation von Bernsteinsäure mit Phosphorpentoxid. Es bildet farblose Krystalle, die bei 120⁰ schmelzen und siedet bei 250⁰. Mit Wasser verbindet es sich beim Kochen unter Rückbildung von Bernsteinsäure:



$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}O + H_2O = C_2H_4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$$

Succinylchlorid, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}\right.$, erhält man, wenn Bernsteinsäure oder das Anhydrid mit Phosphorpentachlorid destillirt werden. Es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die bei 190⁰ siedet und bei 0⁰ zu tafelförmigen Krystallen erstarrt. Es riecht erstickend, raucht an der Luft und zerfällt mit Wasser in Bernsteinsäure und Salzsäure und mit Alkohol in Aethylsuccinat und Salzsäure.

Sulfobernsteinsäure, $C_2H_3\left\{\begin{matrix}CO_2H\\SO_3H\\CO_2H\end{matrix}\right.$. Diese starke drei-

basische Säure entsteht durch Einwirkung von Schwefeltrioxid auf Bernsteinsäure; sie bildet zerfliessliche Krystalle.

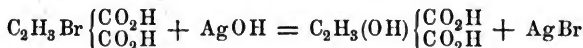
Amide der Bernsteinsäure.

Succinamid, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}\right.$. Bringt man Aethylsuccinat mit Ammoniak zusammen, so scheidet sich diese Verbindung in feinen weissen Nadeln aus, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem schwierig und in Weingeist nicht löslich sind. Vorsichtig erhitzt zerfällt es gegen 200° in Ammoniak und Succimid, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}NH$, welche Verbindung auch entsteht, wenn man das Anhydrid in Ammoniakgas erhitzt, oder auch, wenn man Ammoniumsuccinat der Destillation unterwirft. Das in Wasser und Weingeist leicht lösliche Succimid krystallisirt in rhombischen Tafeln mit 1 Molecül Krystallwasser. Mit Silberoxid in wässeriger Lösung zusammengebracht entsteht Silbersuccimid, $C_2H_4(CO)_2NAg$, welches in vierseitigen Säulen krystallisirt. Kocht man diese Verbindung mit verdünntem Ammoniak, so verwandelt sie sich unter Aufnahme von Wasser in das Silbersalz der einbasischen Succinaminsäure, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.OH\end{matrix}\right.$. Die freie Säure ist krystallisirbar und sublimirt beim Erhitzen; sie ist in Wasser löslich und verbindet sich leicht damit zu saurem Ammoniumsuccinat.

Substitutionsproducte der Bernsteinsäure.

Nur Bromsubstitutionsproducte sind bis jetzt bekannt. Wenn Bernsteinsäure mit Brom und Wasser in zugeschmolzenen Röhren erhitzt wird, so bilden sich gleichzeitig Monobrom- und Dibrombernsteinsäure.

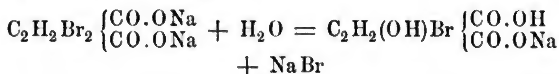
Die Monobrombernsteinsäure bildet farblose Krystalle und ist in Wasser leicht löslich. Kocht man ihre wässerige Lösung mit Silberoxid, so entsteht Aepfelsäure:



$$C_2H_3Br\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right. + AgOH = C_2H_3(OH)\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right. + AgBr$$

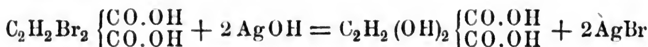
Die Bibrombernsteinsäure ist in kaltem Wasser wenig löslich und krystallisirt aus heisser Lösung in farblosen Prismen.

Man erhält sie auch, wenn man Succinylchlorid mit Brom erhitzt und das so gebildete Bibromsuccinylchlorid mit Wasser zersetzt. Kocht man Natriumbibromsuccinat in wässeriger Lösung, so bildet sich saures Natriummonobrommalat:



$$C_2H_2Br_2 \begin{cases} CO.ONa \\ CO.ONa \end{cases} + H_2O = C_2H_2(OH)Br \begin{cases} CO.OH \\ CO.ONa \end{cases} + NaBr$$

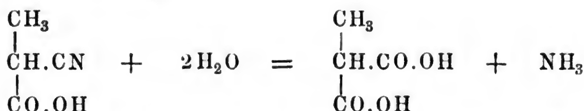
Kocht man die Säure mit Silberoxid und Wasser, so entsteht Weinsäure:



$$C_2H_2Br_2 \begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases} + 2\,AgOH = C_2H_2(OH)_2 \begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases} + 2\,AgBr$$

Isobernsteinsäure oder Aethylidenbernsteinsäure.

Diese Säure erhält man aus α-Chlorpropionsäure (s. Milchsäure) auf dieselbe Weise, wie die gewöhnliche Bernsteinsäure aus β-Chlorpropionsäure. Man stellt zuerst durch Erhitzen mit Kaliumcyanid sich α-Cyanpropionsäure dar und kocht diese mit Kalilauge:



$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.CN \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + NH_3$$

Die Isobernsteinsäure bildet farblose Krystalle, ist in Wasser viel leichter löslich, als die gewöhnliche Bernsteinsäure, und die Lösungen ihrer neutralen Salze werden durch Eisenchlorid nicht gefällt. Sie schmilzt bei 129·5° und zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Kohlendioxid und Propionsäure.

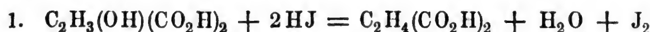
Die Aepfelsäure und Weinsäure, welche im Pflanzenreich sehr verbreitet vorkommen, stehen, wie wir soeben sahen, in ähnlicher Beziehung zur Bernsteinsäure, wie die Glycolsäure zur Essigsäure; dieselben sind Verbindungen drei- und vierwerthiger Radicale; da sie aber sich enge an die vorher betrachteten Verbindungen anschliessen, so wollen wir dieselben hier betrachten.

Aepfelsäure, $C_2H_6O_5$.

Diese Säure findet sich im Safte der meisten sauren Früchte, namentlich in den unreifen Aepfeln, in den Vogelbeeren, Johannisbeeren, Sauerkirschen u. s. w., sowie auch in den Stengeln und Blättern von *Rheumarten*; der Saft der süssen Kirschen enthält Kaliummalat.

Zur Darstellung der Aepfelsäure presst man die noch nicht ganz reifen Vogelbeeren aus, kocht den Saft auf, filtrirt und setzt dann so viel Kalkmilch hinzu, dass die Flüssigkeit noch gerade sauer reagirt. Bei längerem Kochen scheidet sich normales Calciummalat als körniges Pulver aus. Dasselbe wird mit kaltem Wasser gewaschen und in heisser verdünnter Salpetersäure gelöst; beim Erkalten scheidet sich das saure Calciummalat in grossen Krystallen aus. Man löst es in Wasser, fällt mit Bleizuckerlösung und zersetzt das ausgeschiedene Bleimalat mit Schwefelwasserstoff. Durch Verdampfen der Lösung erhält man reine Aepfelsäure als weisse, blumenkohlähnliche, sehr zerfliessliche Masse. Sie schmeckt angenehm sauer; ihre Lösung dreht die Polarisationsebene nach links; die künstlich aus Bernsteinsäure (vergl. oben) dargestellte Aepfelsäure ist optisch inactiv.

Erhitzt man sie mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so wird sie zu Bernsteinsäure reducirt:



$$1. \quad C_2H_3(OH)(CO_2H)_2 + 2HJ = C_2H_4(CO_2H)_2 + H_2O + J_2$$

Mit Bromwasserstoff erhitzt verwandelt sie sich in Monobrombernsteinsäure:



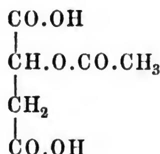
$$2. \quad C_2H_3(OH)(CO_2H)_2 + HBr = C_2H_3Br(CO_2H) + H_2O$$

Die Alkalisalze der Aepfelsäure sind leicht in Wasser löslich. Das normale Calciummalat krystallisirt in grossen Blättern, $C_4H_4O_5Ca + 2H_2O$; kocht man seine wässerige Lösung längere Zeit, so scheidet sich das in Wasser wenig lösliche $C_4H_4O_5Ca + H_2O$ aus. Das saure Calciumsalz krystallisirt in durchsichtigen, grossen Krystallen mit 8 Molecülen Krystallwasser. Bleimalat ist ein käsiger Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in eine krystallinische Masse verwandelt; unter Wasser erhitzt löst sich etwas auf, während das Uebrige schmilzt.

Die Aepfelsäure ist, wie die Glycolsäure, eine Alkoholsäure, sie bildet daher Aether mit Alkoholradicalen, sowohl als auch mit Säureradicalen.

Leitet man Salzsäure in eine Lösung von Aepfelsäure in Alkohol, so bilden sich Aethylmalat, $C_2H_3(OH)\begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.OC_2H_5\end{cases}$, eine neutrale, nicht ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeit und Aethyläpfelsäure, $C_2H_3(OH)\begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.OH\end{cases}$, welche einbasisch ist.

Bringt man Acetylchlorid zu Aethylmalat, so bildet sich der Aethyläther der Acetyläpfelsäure, die folgende Constitution hat:



Der Aethyläther dieser Säure ist eine bei 258° siedende Flüssigkeit; mit Kalilauge gekocht entstehen daraus Kaliummalat, Kaliumacetat und Alkohol.

Amide der Aepfelsäure.

Malamid, $C_2H_3(OH)\begin{cases}CO.NH_2\\CO.NH_2\end{cases}$, entsteht durch Einleiten von Ammoniak in Aethylmalat, das in Weingeist gelöst ist. Es bildet farblose Krystalle und geht leicht durch Aufnahme von Wasser in Ammoniummalat über.

Asparagin, Amidosuccinaminsäure, $C_2H_3(NH_2)\begin{cases}CO.NH_2\\CO.OH\end{cases}$, kommt in vielen Pflanzen vor, im Spargel, in der Althäa und Süssholzwurzel, in Kartoffeln, Keimen der Getreidekörner und in reichlicher Menge in Erbsen, Wicken und Bohnen vor der Blüthezeit. Sehr geeignet zu seiner Darstellung sind junge Wickenpflanzen, die man auspresst, den Saft aufkocht, filtrirt und zur Syrupsconsistenz einkocht. Das Asparagin scheidet sich daraus nach längerem Stehen ab. Es bildet farblose, grosse Krystalle, die 2 Molecüle Krystallwasser

enthalten. Es ist eine schwache einbasische Säure, die krystallisirbare Salze bildet. Zugleich ist es aber auch Aminbase und verbindet sich daher auch mit Säuren zu krystallinischen Verbindungen.

Salpetrige Säure zersetzt es unter Entwicklung von Stickgas und Bildung von Aepfelsäure, indem die zwei Amidogruppen in Hydroxyl übergeführt werden.

Asparaginsäure oder Amidobernsteinsäure, $C_2H_3(NH_2)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$. Das Ammoniumsalz dieser Säure entsteht durch Wasseraufnahme aus Asparagin, wenn dessen wässerige Lösung auf 120° erhitzt wird. Zur Darstellung der Säure kocht man Asparagin mit Barytwasser, wobei Ammoniak entweicht, fällt aus der Lösung das Baryum mit Schwefelsäure und bringt durch Eindampfen zum Krystallisiren. Sie ist zweibasisch und ihre Krystalle sind meistens gut krystallisirbar. Erwärmt man das saure Silbersalz mit Jodäthyl, so erhält man den Aether $C_2H_3(NH_2)\begin{cases}CO.OH\\CO.OC_2H_5\end{cases}$, ein krystallinischer Körper, der sich mit wässerigem Ammoniak in Weingeist und Asparagin umsetzt.

Fumarsäure und Maleïnsäure, $C_4H_4O_4$.

Diese zwei isomeren Säuren werden erhalten, wenn man Aepfelsäure erhitzt:



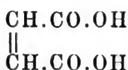
$$C_4H_6O_5 = C_4H_4O_4 + H_2O$$

Die Fumarsäure findet sich fertig gebildet in vielen Pflanzen, namentlich in *Fumaria*, *Corydalis* und *Glauciumarten*. Am besten erhält man sie aus Aepfelsäure, welche längere Zeit auf 150° erhitzt sich fast vollständig in Wasser und Fumarsäure zersetzt. Sie bildet farblose, in kaltem Wasser wenig lösliche Prismen.

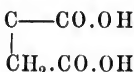
Die Maleïnsäure bildet sich vorzugsweise beim raschen Erhitzen der Aepfelsäure; man erhält sie durch Eindampfen des sauern Destillates, während die Fumarsäure im Destillationsgefässe zurückbleibt. Sie krystallisirt in farblosen Blättern und ist äusserst löslich in Wasser. Sie schmilzt bei 130° und verwandelt sich, wenn man sie längere Zeit auf dieser Temperatur erhält, in Fumarsäure. Beim stärkeren Erhitzen zerfällt

sie, sowie auch die Fumarsäure, in Wasser und Maleïnsäureanhydrid, $C_4H_2O_3$, welches leicht durch Aufnahme von Wasser wieder in Maleïnsäure übergeht. Wie man also sieht, lassen sich beide isomere Säuren leicht in einander überführen.

Beide Säuren verbinden sich leicht mit freiwerdendem Wasserstoff und beide gehen dabei in Bernsteinsäure über. Auch mit Brom verbinden sie sich direct; hierbei erhält man aus Fumarsäure gewöhnliche Bibrombernsteinsäure, während die Maleïnsäure die isomere Isobibrombernsteinsäure liefert. Aus diesem Verhalten ergiebt sich, dass der Fumarsäure die folgende Constitution zukommt:

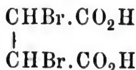


Die Maleïnsäure müsste dann folgenderweise constituirt sein:

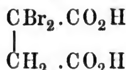


Bei dieser Annahme erklärt sich leicht, dass durch Vereinigung mit Wasserstoff beide Bernsteinsäure liefern, während sie mit Brom zwei isomere Verbindungen geben:

Bibrombernsteinsäure



Isobrombernsteinsäure



Es ist aber auch möglich, dass Fumarsäure und Maleïnsäure polymere Verbindungen sind.

Weinsäure, $C_4H_6O_6$.

Von dieser Säure sind verschiedene isomere Modificationen bekannt, welche sich vorzüglich durch ihr optisches Verhalten unterscheiden.

1. Rechtsweinsäure, gewöhnliche Weinsäure. Diese in der Natur sehr verbreitete Säure findet sich im freien Zustande sowohl als auch als saures Kaliumtatrat (Weinstein) in vielen sauren Früchten, namentlich in den Trauben. Sie bildet sich auch bei der Oxydation von Milchzucker und Gummi mit Salpetersäure. Zu ihrer Darstellung benutzt man

den Weinstein, der sich beim Lagern des Weines als krystallinische Kruste absetzt. Man kocht den gereinigten Weinstein mit Kreide, wobei sich unlösliches Calciumtartrat bildet, während die Lösung normales Kaliumtartrat enthält, das man durch Zusatz von Calciumchlorid ebenfalls in Calciumtartrat verwandelt. Der gewaschene Niederschlag wird durch Schwefelsäure zersetzt und aus der Lösung die Weinsäure durch Abdampfen in grossen, klaren, monoklinischen Prismen erhalten; sie schmeckt stark sauer, ist leicht in Wasser löslich und ihre wässerige Lösung bewirkt eine Drehung der Polarisationsebene nach rechts. Sie schmilzt bei 180^0 und geht dabei in die isomere Metaweinsäure über, eine zerfliessliche, gummiartige Masse, die allmählich krystallinisch wird; ihre Salze sind sehr löslich in Wasser und gehen beim Kochen der Lösung wieder in weinsaure Salze über.

Beim längeren Erhitzen verwandelt sie sich unter Austritt von Wasser in Diweinsäure, $C_8H_{10}O_{11}$, die jedenfalls dem sogenannten Milchsäureanhydrid analog constituirt ist. Dieselbe ist nicht krystallisirbar, ebenso ihre Salze, die in wässeriger Lösung gekocht sich wieder in Metaweinsäure und weinsaure Salze verwandeln. Erhitzt man Weinsäure rasch bis zum starken Aufblähen, so bildet sich Weinsäureanhydrid oder Tartrelsäure, $C_4H_4O_5$, eine gelbliche, zerfliessliche Masse, die ebenfalls durch Wasseraufnahme wieder in Weinsäure umgewandelt werden kann. Trägt man dieses Anhydrid in schmelzende Weinsäure ein, so bildet sich Diweinsäure.

Bei noch stärkerem Erhitzen der Weinsäure tritt vollständige Zersetzung unter Verkohlung ein, wobei sich ein Geruch nach verbranntem Zucker entwickelt.

Erhitzt man Weinsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, am besten unter Zusatz von Phosphor, so verwandelt sie sich zuerst in Aepfelsäure, die dann weiter in Bernsteinsäure übergeht.

Tartrate.

Kaliumtartrat, $C_4H_4O_6 \begin{cases} K \\ K \end{cases}$. Das normale Salz krystallisirt in monoklinischen Säulen und ist leicht in Wasser löslich; setzt man eine Säure zu seiner Lösung, so scheidet sich das saure Salz, der sogenannte Weinstein, als krystallinisches

Pulver aus. Es ist sehr schwer in kaltem Wasser löslich (in ungefähr 240 Thln.), leichter in heissem. Die zwei Natriumtatrate sind beide leicht in Wasser löslich. Kaliumnatriumtatrat, $C_4H_4O_6\begin{cases}Na\\K\end{cases} + 4H_2O$, oder Seignettesalz erhält man durch Kochen von Weinstein mit einer Lösung von Soda; es bildet grosse, rhombische Säulen und ist leicht in Wasser löslich.

Calciumtatrat, $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$, findet sich im Traubensafte und ist daher im rohen Weinstein enthalten. Es ist ein weisses, krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in schwachen Säuren, Ammoniumsalzen und Alkalien.

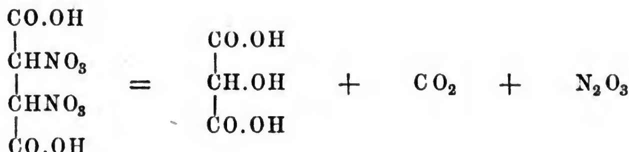
Brechweinstein, $C_4H_4O_6\begin{cases}K\\SbO\end{cases}$, erhält man durch Kochen von Weinstein mit Antimonoxid. Er bildet glänzende, rhombische Octaëder, die ½ Molecül Krystallwasser enthalten. Er löst sich in 14 Theilen kalten und 2 Theilen kochenden Wassers.

Eine ähnliche Verbindung, den sogenannten *Tartarus boratus*, $C_4H_4O_6\begin{cases}K\\BoO\end{cases}$, erhält man beim Verdampfen von Weinstein mit einer Borsäurelösung. Es ist eine starke, saure, amorphe, zerfliessliche Masse.

Aethyltatrat, $C_4H_4O_6\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$, ist eine in Wasser lösliche, nicht flüchtige Flüssigkeit, die man erhält, wenn man Chlorwasserstoff in mit Weinsäure gesättigten Alkohol leitet. Verdunstet man eine Lösung von Weinsäure in absolutem Alkohol, so bleibt die einbasische Aethylweinsäure, $C_4H_4O_6\begin{cases}C_2H_5\\H\end{cases}$, als krystallinische, zerfliessliche Masse zurück. Bringt man Aethyltatrat mit Acetylchlorid zusammen, so bilden sich die Aethyläther der Acetylweinsäure, $C_4H_3(C_2H_3O)O_6\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$, und Diacetylweinsäure, $C_4H_2(C_2H_3O)_2O_6\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$. Der erstere Aether ist eine ölige Flüssigkeit; der zweite bildet grosse, durchsichtige Krystalle.

Nitroweinsäure, $C_4H_2(NO_3)_2O_4$. Wenn man gepulverte Weinsäure in höchst concentrirte Salpetersäure einträgt und dann concentrirte Schwefelsäure hinzufügt, so scheidet sich diese Verbindung als kleisterähnliche Masse aus. Um sie zu

reinigen, presst man sie zwischen porösen Thonplatten, löst sie in lauem Wasser, erkaltet auf 0° und presst die ausgeschiedenen Krystalle zwischen Papier. Diese Verbindung bildet sich auf die Weise, dass die beiden Alkoholhydroxyle durch NO_3 ersetzt sind; sie ist demnach ein Salpetersäureäther. Sie ist sehr wenig beständig; ihre wässerige Lösung hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten Tatronsäure oder Oxymalonsäure, $C_3H_4O_5$:



Beim Erwärmen der Lösung entsteht Oxalsäure; durch Behandeln mit Ammoniumsulfid geht die Nitroweinsäure wieder in Weinsäure über.

Traubensäure und Linksweinsäure. Die Traubensäure findet sich in wechselnder Menge im Weinstein. Sie bildet wasserhelle, rhombische Prismen, $C_4H_6O_6 + H_2O$; sie ist in kaltem Wasser weniger löslich, als Weinsäure und ist optisch inactiv. Ferner unterscheidet sie sich von der Weinsäure, dass ihre den Tartraten sonst sehr ähnlichen Salze keine hemiedrischen Flächen zeigen und dass das in Wasser unlösliche Calciumsalz auch in Ammoniaksalzen unlöslich ist.

Neutralisirt man das saure Natriumsalz dieser Säure mit Ammoniak und lässt krystallisiren, so bilden sich grosse hemiedrisch ausgebildete Krystalle, $C_4H_4O_6\left\{\begin{matrix}Na\\NH_4\end{matrix}\right.$, von denen bei einem Theil die hemiedrischen Flächen $\frac{P}{2}$ rechts und beim anderen links gestellt sind (Fig. 9 und 10), so dass die einen Krystalle genau als das Spiegelbild der anderen erscheinen. Trennt man diese Krystalle und stellt daraus die Säuren dar, so erhält man aus den einen die gewöhnliche rechtsdrehende Weinsäure, aus den anderen aber eine derselben äusserst ähnliche Säure, welche Linksweinsäure genannt wird, da sie die Polarisationsebene nach links dreht. Bringt man beide Säuren wieder in Lösung und lässt krystallisiren, so erhält man wieder die optisch unwirksame Traubensäure, die also eine Verbindung

beider Säuren ist. Auch für sich lassen sich beide Säuren in Traubensäure verwandeln. Dies findet statt, wenn man diese Säuren mit Cinchonin neutralisirt und die Salze anhaltend auf 170° erhitzt. Wird die harzartige Masse mit Wasser ausge-

Fig. 9.

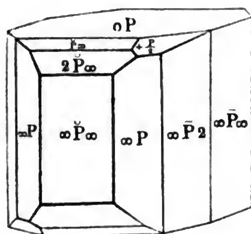
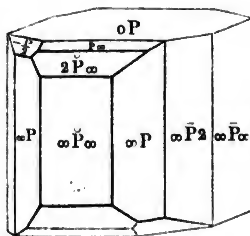
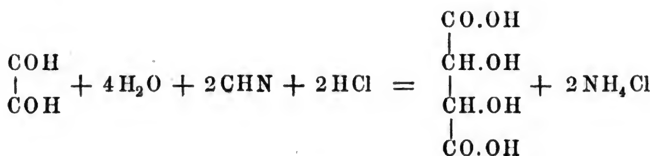


Fig. 10.



zogen und versetzt man die Lösung mit Calciumchlorid, so fällt das Calciumsalz die Traubensäure aus.

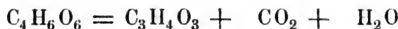
Optisch inactive Weinsäure. Diese Säure, die sich nicht in Rechts- und Linksweinsäure zerlegen lässt, entsteht aus Traubensäure bei längerem Erhitzen des Cinchoninsalzes, sowie aus Bibrombernsteinsäure (siehe diese) und Desoxalsäure. Eine wahrscheinlich damit identische Säure bildet sich, wenn man Glyoxal, $C_2H_2O_2$, mit verdünnter Salzsäure und Blausäure kocht; diese Synthese entspricht ganz der von Milchsäure aus Aldehyd:



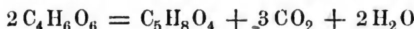
$$\begin{matrix} COH \\ | \\ COH \end{matrix} + 4H_2O + 2CHN + 2HCl = \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + 2NH_4Cl$$

Die Salze der inactiven Weinsäure sind denen der Rechtsweinsäure ähnlich; sie zeigen aber keine hemiedrischen Flächen.

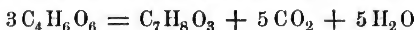
Unterwirft man Weinsäure oder eine ihrer isomeren Modificationen der trocknen Destillation, so zersetzt sie sich unter Austritt von Kohlendioxid in Wasser, und Bildung von Pyrotraubensäure, $C_3H_4O_3$, Pyroweinsäure, $C_5H_8O_4$, und Pyrotritarsäure, $C_7H_8O_3$:



$$C_4H_6O_6 = C_3H_4O_3 + CO_2 + H_2O$$

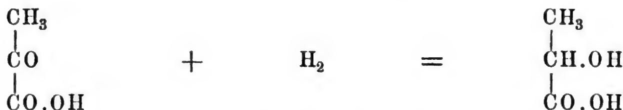


$$2\,C_4H_6O_6 = C_5H_8O_4 + 3\,CO_2 + 2\,H_2O$$



$$3\,C_4H_6O_6 = C_7H_8O_3 + 5\,CO_2 + 5\,H_2O$$

Die Pyrotraubensäure ist eine farblose Flüssigkeit, die stechend, der Essigsäure ähnlich, riecht und bei 165⁰ siedet. Sie bildet schön krystallisirte Salze und verbindet sich mit freiwerdendem Wasserstoff zu Milchsäure, zu der sie in derselben Beziehung steht, wie Dimethylketon zu secundärem Propylalkohol:



$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CO.OH \end{array} \quad + \quad H_2 \quad = \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Kocht man die Säure oder ihre Salze mit Wasser, so verwandelt sie sich in eine nicht flüchtige, syrupartige, wahrscheinlich polymere Modification, deren Salze nicht krystallisiren. Beim Erhitzen zersetzt sich die syrupförmige Säure in Kohlendioxid und Pyroweinsäure:



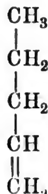
$$2\,C_3H_4O_3 = C_5H_8O_4 + CO_2$$

Die Pyroweinsäure gehört der Oxalsäurereihe an und wird weiter unten beschrieben werden.

Verbindungen mit 5 Atomen Kohlenstoff.

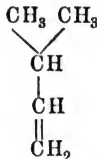
Man kennt zwei isomere Olefine von der Formel C_5H_{10}, das Pentylen oder Isoamylen und das Amylen, die den zwei isomeren Paraffinen C_5H_{12} entsprechen:

Pentylen



$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

Amylen



$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \;\; \diagup \\ CH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

Das Pentylen oder Isoamylen hat man synthetisch erhalten durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Allyljodid, C_3H_5J, und es bildet sich auch, wenn man Pentylchlorid mit weingeistiger Aetzkalilösung erhitzt. Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 39° siedet und sich mit Brom zu zwischen 170 bis 180° siedendem Pentylendibromid vereinigt; die Derivate dieses Kohlenwasserstoffs sind noch nicht näher untersucht; mit Jodwasserstoff verbindet er sich zu dem oben beschriebenen secundären Isoamyljodid.

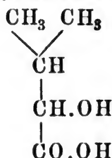
Das Amylen erhält man am besten aus Amylalkohol; man setzt demselben sein $1^1/_2$faches Gewicht geschmolzenes und gepulvertes Zinkchlorid zu, lässt einige Zeit stehen und erhitzt dann vorsichtig. Ausser Amylen bilden sich bei dieser Reaction auch Polymere desselben, wie Diamylen, $C_{10}H_{20}$, mit dem Siedepunkt 160°, Triamylen, $C_{15}H_{30}$, Tetramylen, $C_{20}H_{40}$, u. s. w. und nebenbei noch andere Kohlenwasserstoffe. Das Amylen siedet bei 35°. Mit Brom liefert es das bei 170° bis 175° siedende Amylendibromid, welches mit Silberacetat erhitzt Amylendiacetat giebt, aus dem man das Amylenglycol, $C_5H_{10}(OH)_2$, dargestellt hat. Dieses Glycol bildet sich auch durch directe Vereinigung von Amylen mit Wasserstoffdioxid; es ist eine dickliche, süss schmeckende Flüssigkeit, welche bei 177° siedet.

Oxyvaleriansäure, $C_5H_9(OH)O_2$, erhält man, wenn Bromvaleriansäure mit Silberoxid und Wasser erhitzt wird. Grosse farblose, tafelförmige Krystalle, die bei 80° schmelzen und leicht sublimiren.

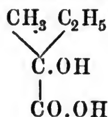
Amidovaleriansäure oder Butalanin, $C_5H_9(NH_2)O_2$, findet sich in der Milz und der Bauchspeicheldrüse des Ochsen und bildet sich, wenn man Bromvaleriansäure mit Ammoniak erhitzt. Farblose, kleine Blättchen, die unzersetzt flüchtig sind.

Aethomethoxalsäure, $C_5H_9(OH)O_2$. Diese der Oxyvaleriansäure isomere Verbindung bildet sich, wenn Aethyloxalat mit einem Gemische von Aethyljodid und Methyljodid und Zink erwärmt wird; sie bildet farblose, bei 63° schmelzende Krystalle. Die Constitution der beiden isomeren Säuren ergiebt sich aus ihrer Bildung wie folgt:

Oxyvaleriansäure

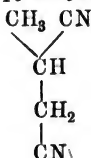


Aethomethoxalsäure

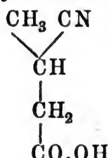


Pyroweinsäure oder Methylsuccinsäure, $C_5H_8O_4$. Die Bildung dieser Säure aus Weinsäure wurde oben schon angegeben. Um sie darzustellen, vermischt man Weinsäure mit dem gleichen Gewichte Bimssteinpulver, destillirt und dampft das Destillat zur Krystallisation ein. Synthetisch erhält man sie aus ihrem Nitril, dem Propylencyanid, $C_3H_6(CN)_2$, das sich durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Propylenbromid bildet, sowie aus β-Cyanbuttersäure durch Kochen mit Alkalien:

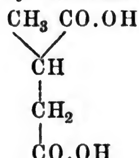
Propylencyanid



β-Cyanbuttersäure



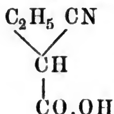
Pyroweinsäure



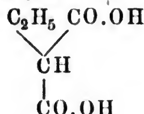
Die Pyroweinsäure bildet durchsichtige Krystalle, schmilzt bei 112° und zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Wasser und das Anhydrid. Setzt man ihre wässerige Lösung in Gegenwart eines Uransalzes dem Sonnenlichte aus, so zerfällt sie in Kohlendioxid und Buttersäure.

Aethylmalonsäure, $C_5H_8O_4$, entsteht aus α-Cyanbuttersäure, wie die Brenzweinsäure aus β-Säure:

α-Cyanbuttersäure



Aethylmalonsäure



Sie unterscheidet sich von der isomeren Pyroweinsäure, dass

sie nicht krystallisirbar ist, sondern eine syrupförmige Flüssigkeit bildet.

Verbindungen mit mehr als 6 Atomen Kohlenstoff.

Olefine und Glycole.

Hexylen, C_6H_{12}, findet sich im Cannel- und Bogheadkohlentheer, und bildet sich beim Erhitzen von Hexylchlorid mit weingeistigem Kali; es siedet bei 69⁰; das daraus dargestellte Hexylenglycol, $C_6H_{12}(OH)_2$, siedet bei 207⁰.

Heptylen, C_7H_{14}, kommt zusammen mit Hexylen vor und kann entsprechend wie dieses aus Heptylchlorid erhalten werden. Es bildet sich auch, wenn man das durch Einwirkung von Phosphorbromid auf Oenanthol erhaltene Oenanthylenbromid, $C_7H_{14}Br_2$, mit Natrium erwärmt; es siedet bei 100⁰. Das entsprechende Glycol ist noch nicht dargestellt.

Octylen, C_8H_{16}, ist durch Destillation von Methylhexylcarbinol mit Zinkchlorid erhalten worden und siedet bei 125⁰. Das in Wasser unlösliche Octylenglycol siedet bei 235⁰ bis 240⁰.

Diamylen oder Dekatylen, $C_{10}H_{20}$, siedet bei 160⁰ und entsteht als Nebenproduct bei Darstellung des Amylens aus Amylalkohol und Zinkchlorid. Wird Amylen mit dem doppelten Volume eines Gemisches aus zwei Raumtheilen Schwefelsäure und einem Raumtheile Wasser unter guter Abkühlung zusammen geschüttelt, so geht es in Diamylen über.

Ceten, $C_{16}H_{32}$, ist eine farblose, bei 275⁰ siedende Flüssigkeit. Man erhält sie, wenn man Cetylalkohol mit Phosphorpentoxid erhitzt, oder Wallrath der trocknen Destillation unterwirft. Es verbindet sich mit Brom zu Cetendibromid, eine schwere Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen zersetzt. Schüttelt man Ceten mit einer verdünnten Lösung von unterchloriger Säure, so bildet sich das gegen 300⁰ siedende Cetenchlorhydrin, $C_{16}H_{32}\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.$, welches mit Kalilauge in Kaliumchlorid und Cetenoxid, $C_{16}H_{32}O$, zerfällt. Dieses Oxid

krystallisirt in farblosen, kleinen Nadeln und ist in Wasser unlöslich.

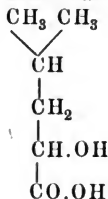
Ceroten, $C_{27}H_{56}$, ist ein krystallinischer Körper, der sich bei der Destillation des chinesischen Wachses bildet.

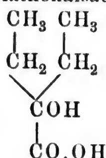
Melen, $C_{30}H_{60}$, wird durch trockne Destillation des Bienenwachses erhalten. Aus heissem Weingeist krystallisirt es in Schuppen, die bei 62⁰ schmelzen.

Leucinsäure und Leucin.

Das Leucin oder die Amidocapronsäure, $C_6H_{11}(NH_2)O_2$, kommt sehr verbreitet im thierischen Organismus vor und tritt in gewissen Organen bei bestimmten Krankheiten in grosser Menge auf; es bildet sich bei der Fäulniss von Leim und Eiweissstoffen und ist daher in altem Käse enthalten (Käseoxid) und in reichlicher Menge erhält man es, wenn man diese Substanzen oder Hornsubstanz längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure kocht. Synthetisch erhält man es aus Valeraldehyd, Blausäure und Salzsäure genau so wie Alanin aus Acetaldehyd; ferner entsteht es durch Erhitzen von Monobromcapronsäure mit Ammoniak. Das Leucin bildet weisse, sich fettig anfühlende Schuppen, löst sich in 27 Theilen kaltem und leichter in heissem Wasser; in Alkohol ist es sehr wenig löslich. Es schmilzt bei 170⁰ und zerfällt stärker erhitzt in Kohlendioxid und Amylamin. Schmilzt man es mit Aetzkali, so entwickelt sich Ammoniak und es bilden sich Kaliumcarbonat und Kaliumvalerat. Durch rauchende Jodwasserstoffsäure wird es in Ammoniak und Capronsäure zerlegt. Leitet man Stickstofftrioxid in seine mit Salpetersäure schwach angesäuerte Lösung, so entsteht unter Entweichen von Stickstoff Leucinsäure, $C_6H_{11}(OH)O_2$, welche in farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 73⁰ schmelzen und schon unter 100⁰ sublimiren.

Isomer mit Leucinsäure ist die durch Erwärmen von Aethyloxalat, Aethyljodid und Zink erhaltene Diäthoxalsäure, welche in grossen, farblosen Prismen krystallisirt, die bei 74·5⁰ schmelzen. Für diese zwei Säuren ergeben sich die folgenden Constitutionsformeln:



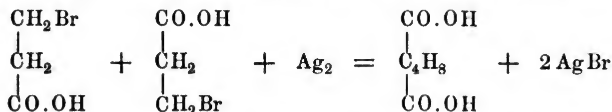


Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O$.

Die Säuren dieser Reihe, welche mehr als fünf Atome Kohlenstoff enthalten, entstehen zum Theil, und zwar zusammen mit Bernsteinsäure, wenn Fette mit Salpetersäure oxydirt werden. Man erhält so Gemenge verschiedener Säuren, die sich nicht durch Krystallisation aus Wasser von einander trennen lassen; man benutzt zu ihrer Trennung ihre ungleiche Löslichkeit in Aether.

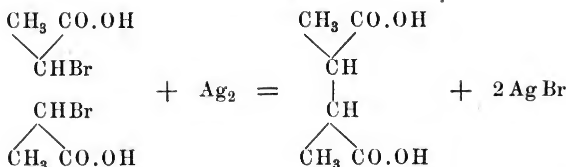
Ferner bilden sich diese Säuren aus den Säuren der Reihe, $C_nH_{2n-4}O_2$, die später beschrieben werden, wenn man dieselben mit rauchender Salpetersäure behandelt, wobei dieselben in zwei Molecüle mit dem halben Kohlenstoffgehalte gespalten werden.

Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$, bildet sich durch Oxydation der Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, und wird daher leicht rein erhalten, wenn man letztere Säure mit Salpetersäure kocht und das Oxydationsproduct aus Wasser umkrystallisirt, wobei Bernsteinsäure in Lösung bleibt. Synthetisch erhält man Adipinsäure, wenn man β-Brompropionsäure mit Silberstaub erhitzt:



Sie krystallisirt in glasglänzenden Prismen, welche bei 148° schmelzen, in heissem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich sind.

Aus α-Brompropionsäure hat man in derselben Weise die isomere Dimethylsuccinsäure dargestellt. Dieselbe bleibt beim Verdunsten ihrer Lösung als saurer Syrup zurück. Ihre Constitution ergiebt sich aus ihrer Bildung:



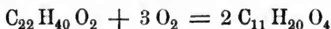
Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$, ist noch nicht sicher unter den Oxydationsproducten der Fette nachgewiesen; man erhält sie, wenn man Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$, mit Aetzkali schmilzt. Sie bildet farblose bei 114⁰ schmelzende Krystalle.

Suberinsäure, Korksäure, $C_8H_{14}O_4$, entsteht auch wenn man Kork mit Salpetersäure oxydirt. Am leichtesten erhält man sie durch Kochen von Ricinusöl mit Salpetersäure. Das feste Oxydationsproduct wird geschmolzen und wiederholt mit kaltem Aether ausgezogen, wobei die Korksäure im Rückstand bleibt. Sie ist in heissem Wasser ziemlich löslich und krystallisirt in grossen Nadeln oder Tafeln, die bei 140⁰ schmelzen. Erhitzt man sie mit Aetzbaryt, so entsteht, neben anderen Producten, Hexan, C_6H_{14}.

Azelaïnsäure, $C_9H_{16}O_4$, bildet sich in reichlicher Menge neben Korksäure und wird aus dem Gemisch leicht durch kalten Aether ausgezogen. Sie krystallisirt aus Wasser in grossen glänzenden Blättern, die bei 106⁰ schmelzen. Mit Aetzbaryt erhitzt erhält man Heptan, C_7H_{16}.

Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$. Diese Säure entsteht neben Methylhexylcarbinol beim Schmelzen von Ricinusölseife mit Aetznatron. Am besten stellt man sie durch Kochen von Wallrath mit Salpetersäure dar. Glänzende Blätter, die bei 128⁰ schmelzen; sie ist in Aether weniger löslich als die Azelaïnsäure, aber leichter als Suberinsäure.

Brassylsäure, $C_{11}H_{20}O_4$, hat man bis jetzt nur durch Oxydation von Behenolsäure, $C_{22}H_{40}O_2$, erhalten, welche mit rauchender Salpetersäure behandelt sich in diese Säure spaltet:

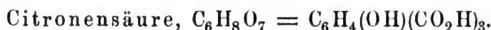


$$C_{22}H_{40}O_2 + 3\,O_2 = 2\,C_{11}H_{20}O_4$$

Sie bildet in Wasser schwer lösliche, schuppige Krystalle, die bei 108·5⁰ schmelzen.

Rocellsäure, $C_{17}H_{32}O_4$. Diese bis jetzt nicht künstlich erhaltene Säure findet sich in verschiedenen Flechten, wie *Rocella tinctoria* und *R. fuciformis*. Man erhält sie daraus,

indem man mit Ammoniak auszieht, aus dem Auszug durch Calciumchlorid das Calciumsalz fällt und dasselbe durch Salzsäure zersetzt. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt in weissen Prismen, die bei 132⁰ schmelzen.

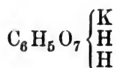


Citronensäure, $C_6H_8O_7 = C_6H_4(OH)(CO_2H)_3$.

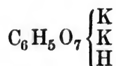
Diese dreibasische Säure wird hier aufgeführt, da ihre Abkömmlinge in naher Beziehung zur Pyroweinsäure stehen. Sie kommt im Citronensafte, sowie in anderen sauren Früchten, wie Johannis- und Stachelbeeren u. s. w. und auch in anderen Pflanzentheilen vor.

Um sie darzustellen lässt man Citronensaft stehen bis Gährung eintritt, wobei sich Schleim abscheidet; man kocht auf, filtrirt, neutralisirt mit Kreide und zuletzt etwas Kalkmilch und zersetzt das in Wasser unlösliche Calciumnitrat mit verdünnter Schwefelsäure. Sie bildet grosse, farblose, durchsichtige rhombische Prismen.

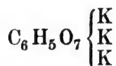
Citrate. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich; man kennt drei Reihen, z. B.:



$$C_6H_5O_7\begin{cases}K\\H\\H\end{cases}$$



$$C_6H_5O_7\begin{cases}K\\K\\H\end{cases}$$



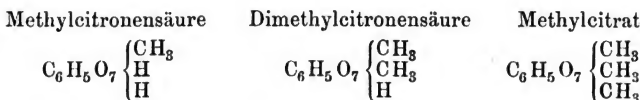
$$C_6H_5O_7\begin{cases}K\\K\\K\end{cases}$$

Calciumcitrat, $(C_6H_5O_7)_2Ca_3$, ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, der in heissem Wasser weniger löslich ist, als in kaltem. Citronensäure und ihre Salze werden daher von Kalkwasser in der Kälte nicht gefällt, beim Erhitzen aber scheidet sich das Calciumsalz aus, das sich beim Erkalten zum Theil oder vollständig wieder löst. Es löst sich in einer warmen Lösung von Citronensäure auf und beim Erkalten kry-

stallisirt das saure Salz $C_6H_5O_7\left\{\begin{matrix}Ca\\H\end{matrix}\right.$ + H_2O in glänzenden Blättern.

Silbercitrat, $C_6H_5O_7Ag_3$, ist ein weisser flockiger Niederschlag, der aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden kann.

Methylcitrat. Durch Einleiten von Salzsäure in einer Lösung von Citronensäure in Methylalkohol erhält man folgende Verbindungen, die sämmtlich krystallinische Körper sind:



Methylcitronensäure	Dimethylcitronensäure	Methylcitrat
$C_6H_5O_7\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right.$	$C_6H_5O_7\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right.$	$C_6H_5O_7\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$

Aethylcitrat, $C_6H_5O_7(C_2H_5)_3$, ist eine ölförmige Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen zersetzt.

Die Citronensäure enthält ein Alkoholhydroxyl und bildet daher auch Säureäther. Behandelt man Aethylcitrat mit Acetylchlorid, so erhält man den Aethyläther der Acetylcitronensäure, $C_3H_4\left\{\begin{matrix}OC_2H_3O\\CO.OC_2H_5\\CO.OC_2H_5\\CO.OC_2H_5\end{matrix}\right.$, eine bei 288⁰ siedende Flüssigkeit.

Die Citronensäure sowie ihre Alkalisalze werden in wässeriger Lösung durch Chlor und Brom zersetzt, wobei Chloroform oder Bromoform nebst Substitutionsproducten des Methylacetats entstehen.

Erhitzt man Citronensäure, so schmilzt sie bei 150⁰ und verwandelt sich bei 175⁰ unter Abgabe von Wasser in Aconitsäure:

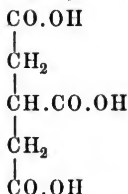


$$C_6H_8O_7 = H_2O + C_6H_6O_6$$

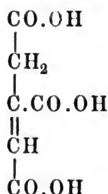
Aconitsäure, $C_6H_6O_6$. Diese dreibasische Säure findet sich fertig gebildet in *Aconitum Napellus*, *Delphinium consolidum* und in *Equisetum fluviatile*. Am besten erhält man sie aus Citronensäure, die man rasch erhitzt, bis im Retortenhalse ölige Streifen erscheinen. Aus dem Rückstand zieht man die Aconitsäure mit Aether aus. Sie krystallisirt in farblosen Körnern, ist leicht in Wasser löslich und schmeckt stark sauer. Sie ist eine starke dreibasische Säure.

Bringt man sie in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammen, so verwandelt sie sich in die ebenfalls dreibasische Tricarballylsäure, $C_6H_8O_6$, welche man auch erhält, wenn man das durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Propenyltribromid, $C_3H_5Br_3$ (s. S. 313), erhaltene Nitril mit Kalilauge kocht. Die Constitution dieser drei Säuren ergiebt sich hieraus wie folgt:

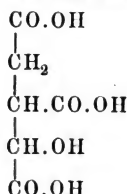
Carballylsäure



Aconitsäure



Citronensäure



Wird Aconitsäure erhitzt, so verwandelt sie sich unter Abgabe von Kohlendioxid in die zweibasische Säure $C_5H_6O_4$, von der drei isomere Modificationen bekannt sind, welche mit den Namen Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure bezeichnet werden. Diese drei Säuren verbinden sich in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zuzammengebracht mit dem freiwerdenden Wasserstoff und zwar liefern alle drei ein und dieselbe Säure, nämlich Pyroweinsäure. Da diese letztere aber Propylendicarbonsäure ist, d. h. Propylen verbunden mit zwei Carboxylen, so muss der Grund der Isomerie der drei Säuren darin zu suchen sein, dass zwei Atome Wasserstoff an verschiedenen Orten der Propylengruppe fehlen, und dies bestätigt sich dadurch, dass diese drei Säuren sich auch mit Brom direct verbinden, wodurch drei verschiedene isomere Bibrompyroweinsäuren erzeugt werden.

Itaconsäure. Zur Gewinnung dieser Säure destillirt man Citronensäure in kleinen Kölbchen ziemlich rasch, wechselt die Vorlage, sobald das Destillat ölartig zu fliessen anfängt und unterbricht die Operation so bald es sich dunkel färbt. Das Destillat wird auf 120⁰ erhitzt; beim Erkalten erstarrt es zu Krystallen, die aus Wasser umkrystallisirt werden. Sie entsteht auch, wenn man eine wässerige Citronensäurelösung in verschlossenen Gefässen auf 160⁰ erhitzt.

Sie bildet grosse rhombische Prismen, die ziemlich löslich in Wasser sind und stark sauer schmecken; sie schmilzt bei 161⁰.

Beim Erhitzen schmilzt sie und bei der Destillation zerlegt sie sich in Wasser und Citraconsäureanhydrid. Mit Brom und Wasser zusammengebracht entsteht Bibrompyroweinsäure, $C_{56}H_6Br_2O_4$, welche mit Wasser und Silberoxid erhitzt in Itaweinsäure, $C_5H_6(OH)_2O_4$, die homolog mit Weinsäure ist, übergeht. Kocht man die wässerige Lösung des Natriumsalzes der Bibrompyroweinsäure, so verwandelt sie sich in Aconsäure, $C_5H_4O_4$.

Erhitzt man Itaconsäure mit concentrirter Salzsäure, so verbindet sie sich damit zu Monochlorpyroweinsäure, $C_6H_7ClO_4$, welche bei 140° schmilzt und beim Erhitzen mit Wasser sich in Itamalsäure, $C_5H_7(OH)O_4$, verwandelt, welche in langen, weissen, zerfliesslichen Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser sich wieder in Itaconsäure verwandelt.

Citraconsäure. Um diese Säure darzustellen rectificirt man das bei der Destillation von Itaconsäure übergehende ölige Anhydrid, $C_5H_4O_3$, und lässt es an feuchter Luft stehen, wodurch es in krystallinische Citraconsäure übergeht, welche in Rhombenoctaëdern krystallisirt, die bei 160° schmelzen. Erhitzt man sie in wässeriger Lösung auf 120°, so verwandelt sie sich wieder in Itaconsäure. Mit Brom giebt sie die leicht lösliche Citrabibrompyroweinsäure, $C_5H_6Br_2O_4$, die mit Alkalien gekocht sich in Bromcrotonsäure, $C_4H_5BrO_2$, verwandelt.

Erhitzt man Citraconsäure mit concentrirter Salzsäure, so bildet sich die sehr unbeständige Citramonochlorpyroweinsäure, $C_5H_7ClO_4$, die sehr leicht in Salzsäure und Mesaconsäure zerfällt und in alkalischer Lösung erhitzt sich in Crotonsäure, $C_4H_6O_2$, Kohlendioxid und Wasser zersetzt.

Mit wässeriger unterchloriger Säure verbindet sich die Citraconsäure zu der amorphen Chlorcitramalsäure, $C_5H_6Cl(OH)O_4$. Erwärmt man deren wässerige Lösung mit Zink, so erhält man die Citramalsäure, $C_5H_7(OH)O_4$, die ebenfalls amorph und zerfliesslich ist. Citraweinsäure, $C_5H_6(OH)_2O_4$, entsteht, wenn die wässerigen Lösungen der neutralen Chlorcitramalate gekocht werden.

Mesaconsäure. Diese dritte isomere Säure entsteht, wenn man eine wässerige Lösung der Citraconsäure mit Salpetersäure kocht. Sie krystallisirt in glänzenden Prismen aus alkoholischer Lösung; in kaltem Wasser ist sie schwer löslich.

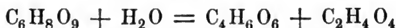
Sie schmilzt bei 208° und sublimirt beim stärkeren Erhitzen. Die durch Vereinigung mit Brom erhaltene Mesabibrombrenzweinsäure geht ebenfalls leicht in Monobromcrotonsäure über durch dieselbe Reaction wie die Citrabibromsäure. Die Mesamonochlorbrenzweinsäure ist beständiger als die entsprechende Citrasäure, liefert aber mit Wasser und Alkalien erhitzt dieselben Producte wie letztere.

Desoxalsäure, $C_6H_8O_9$.

Die Aethylverbindung dieser Säure entsteht, wenn man Aethyloxalat mit Natriumamalgam bei niederer Temperatur zusammenschüttelt und lässt sich aus der sich bildenden grauen, schmierigen Masse mit Aether ausziehen, während im Rückstand Quecksilber, Natriumoxalat und andere noch nicht näher untersuchte Körper bleiben.

Das Aethyldesoxalat, $C_6H_5O_9(C_2H_5)_3$, bildet grosse, durchsichtige, farblose Krystalle, ist in Wasser löslich und wird durch Alkalien leicht zersetzt. Kocht man die Verbindung mit Barytwasser, so entsteht Baryumdesoxalat, $C_6H_4Ba_2O_9 + 3H_2O$, ein weisses amorphes Pulver, das mit Ammoniumcarbonat behandelt Ammoniumdesoxalat, $C_6H_5(NH_4)_3O_9 + H_2O$, das farblose Krystalle bildet, liefert. Durch Zersetzung desselben mit Silbernitrat entsteht Silberdesoxalat, $C_6H_4Ag_4O_9 + H_2O$, eine sehr unbeständige Verbindung, die sich im Tageslicht leicht zersetzt, besonders im feuchten Zustande, wobei sich metallisches Silber als Spiegel an der Gefässwand ausscheidet.

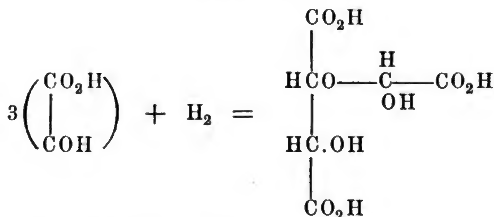
Die freie Desoxalsäure ist nicht bekannt. Zersetzt man das Silbersalz mit Schwefelwasserstoff und dampft die Lösung ein, so zerfällt die Säure in Traubensäure und Glyoxylsäure:



$$C_6H_8O_9 + H_2O = C_4H_6O_6 + C_2H_4O_4$$

Behandelt man Kaliumdesoxalat mit Essigsäure, so entsteht die Verbindung $C_5H_4K_2O_8 + H_2O$. Die Säure $C_5H_6O_8$ ist dreibasisch und kann aus dem Bleisalz durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhalten werden; sie bildet eine farblose, zerfliessliche Krystallmasse.

Bei der Bildung der Desoxalsäure entsteht wohl zunächst der erste Aldehyd der Oxalsäure, von dem sich drei Molecüle unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff zusammenlagern, wie folgt:



Diese Constitutionsformel erklärt einfach die Spaltung der Säure in Glyoxylsäure und Traubensäure. Da sie drei Carboxyle enthält, so ist sie dreibasisch; wie die oben beschriebenen Salzen zeigen kann aber auch noch ein viertes Wasserstoffatom zuweilen durch ein Metall vertreten werden.

Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$.

Die Harnsäure findet sich im Harn fast aller Thiere. Namentlich reich daran sind die Schlangenexcremente, die fast ganz aus Harnsäure und Ammoniumurat bestehen; ferner die der Vögel und Insecten. Der Harn des Menschen, der Fleisch- und Körnerfresser enthält dieselbe in viel geringerer Menge, und noch weniger ist im Harn der Grasfresser enthalten. Da sie sehr schwer löslich ist, so scheidet sie sich häufig aus dem Harn beim Stehen ab; geschieht dies in der Harnblase selbst, so giebt sie Veranlassung zur Bildung von Harnsteinen und Harngries. Sie scheidet sich auch als Natriumsalz in krankhaften Zuständen in den Geweben aus, so bei Gicht im Fleisch und in den Gelenken.

Zur Darstellung der Harnsäure benutzt man entweder Schlangenexcremente oder Guano.

Man löst die Schlangenexcremente in heisser verdünnter Kalilauge auf, filtrirt und schlägt die Harnsäure durch verdünnte Schwefelsäure nieder. Auf dieselbe Weise stellt man sie aus Guano dar, den man vorher mit verdünnter Salzsäure ausgezogen hat.

Die Harnsäure ist ein weisses krystallinisches Pulver, ohne Geruch und Geschmack, fast unlöslich in kaltem Wasser und nur wenig in kochendem. Von Alkohol und Aether wird sie nicht gelöst. Sie löst sich leicht in heisser concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Zusatz von Wasser wieder unverändert abgeschieden.

Urate. Die Harnsäure ist zweibasisch; die normalen Alkalisalze sind ziemlich löslich in Wasser; am leichtesten das Lithiumsalz; das Kaliumsalz ist weniger löslich und noch weniger das Natriumsalz. Leitet man Kohlendioxid in eine Lösung dieser Salze, so fallen die entsprechenden sauren Salze, die wenig löslich sind, als weisse Niederschläge aus. Die übrigen Urate sind in Wasser unlöslich.

Um Harnsäure nachzuweisen, dampft man sie mit Salpetersäure bei gelinder Wärme zur Trockne, und befeuchtet den gelben Rückstand mit Ammoniak, wodurch eine purpurrothe Färbung eintritt, welche durch Zusatz von Kalilauge tief violettblau wird (vergl. bei Murexid).

Von der Harnsäure leiten sich eine grosse Anzahl interessanter Zersetzungsproducte ab, von denen die meisten als Harnstoff aufzufassen sind, in welchem ein Theil des Wasserstoffs durch Säureradicale ersetzt ist.

Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Bildung von Cyanursäure, Ammoniumcyanid, Harnstoff und anderen Producten.

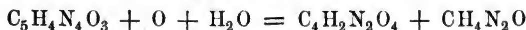
Erhitzt man sie mit Jodwasserstoffsäure auf 160° bis 170°, so zerfällt sie in Glycocoll, Ammoniak und Kohlendioxid:



$$C_5H_4N_4O_3 + 5\,H_2O = C_2H_5NO_2 + 3\,CO_2 + 3\,NH_3$$

Lässt man eine Lösung von Harnsäure in überschüssiger concentrirter Kalilauge an der Luft stehen, so geht sie unter Aufnahme von Wasser und Sauerstoff in Uroxansäure, $C_5H_8N_4O_6$, über, die durch Salzsäure als weisses, krystallinisches Pulver gefällt wird.

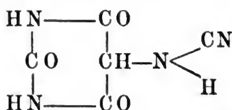
Bei gemässigter Oxydation in Gegenwart von Wasser liefert die Harnsäure Alloxan und Harnstoff:



$$C_5H_4N_4O_3 + O + H_2O = C_4H_2N_2O_4 + CH_4N_2O$$

Das Alloxan ist Mesoxalylharnstoff, d. h. Harnstoff, in dem 2 Atome Wasserstoff durch C_3O_3, das zweiwerthige Radical der Mesoxalsäure, ersetzt ist.

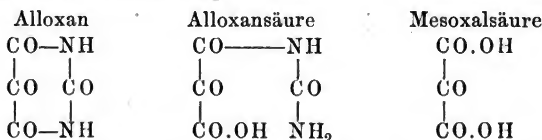
Aus diesen Reactionen geht hervor, dass in der Harnsäure drei Atome Kohlenstoff mit einander verbunden sein müssen, dass in derselben das Radical Glycolyl, $CH_2—CO$, enthalten ist und dass Stickstoff und Kohlenstoff zum Theil als Cyangruppe darin auftreten. Die Constitution der Harnsäure ist indessen noch nicht mit Sicherheit festgestellt; doch scheint folgende Formel sehr wahrscheinlich:



Alloxan oder **Mesoxalylharnstoff**, $C_4H_2N_2O_4$. Harnsäure löst sich in kalter Salpetersäure unter Aufbrausen auf; wenn die Lösung gesättigt ist, so scheiden sich Krystalle von Alloxan aus. Dasselbe krystallisirt aus einer warm gesättigten, wässerigen Lösung in Krystallen mit 4 Molecülen Krystallwasser, die die Form des Schwerspathes haben. Dampft man eine Alloxanlösung ein, so scheidet es sich in kleineren Krystallen mit einem Molecül Krystallwasser aus. Die wässerige Lösung des Alloxans färbt die Haut roth und ertheilt ihr einen ekelhaften Geruch; es schmeckt unangenehm sauersalzig und reagirt sauer. Mit Ferrosalzen giebt es eine dunkelblaue Färbung.

Alloxansäure, $C_4H_4N_2O_5$. Die Salze dieser Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Alkalien auf Alloxan. Um die Säure darzustellen, setzt man zu einer Lösung von Alloxan und Baryumchlorid unter Erwärmen so lange Kalilauge zu, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, worauf bald sich das Baryumsalz als krystallinisches Pulver absetzt; die durch verdünnte Schwefelsäure daraus abgeschiedene Säure krystallisirt in leicht löslichen, weissen Nadeln.

Mesoxalsäure, $C_3H_2O_5$. Kocht man Baryumalloxanat mit viel Wasser, so spaltet es sich in Harnstoff und Baryummesoxalat. Der Uebergang von Alloxan in Mesoxalsäure ist leicht verständlich, wenn man die Constitutionsformeln dieser Körper mit einander vergleicht:

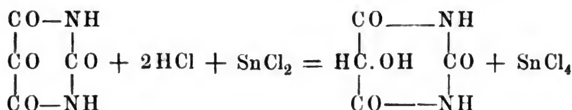


Die durch Schwefelsäure aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure bildet leicht lösliche, zerfliessliche Krystalle. Durch freiwerdenden Wasserstoff wird sie in Tatronsäure (siehe Seite 282) verwandelt. Kocht man das unlösliche Silbermesoxalat mit Wasser, so zersetzt es sich in Silberoxalat, Kohlendioxid, Silber und freie Mesoxalsäure:



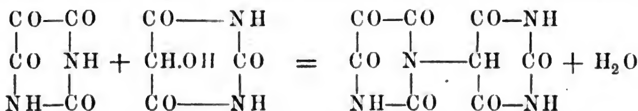
$$2\,C_3O_5Ag_2 + H_2O = C_2O_4Ag_2 + C_3O_5H_2 + CO_2 + Ag_2$$

Dialursäure oder Tatronylharnstoff, $C_4H_4N_2O_4$. Diese Verbindung bildet sich, wenn man Alloxan mit reducirenden Körpern behandelt, wenn man z. B. eine heisse Lösung von Zinndichlorid und Salzsäure mit einer Alloxanlösung mischt:



Diese Säure krystallisirt in kurzen vierseitigen Prismen und reagirt stark sauer. An der Luft oxydirt sie sich zu Alloxantin.

Alloxantin, $C_8H_4N_4O_7$, bildet sich sowohl durch Oxydation der Dialursäure als auch Reduction von Alloxan, z. B. wenn man in dessen wässerige Lösung Schwefelwasserstoff einleitet. Ferner bildet es sich, wenn man concentrirte Lösungen von Alloxan und Dialursäure mit einander vermischt, wobei es sich als krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Diese letztere Reaction giebt Aufschluss über seine Constitution:



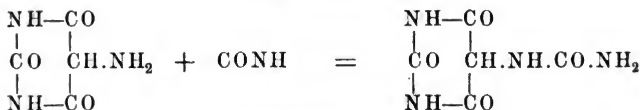
Das Alloxantin krystallisirt mit drei Molecülen Krystallwasser in kleinen harten Prismen; an der Luft färbt es sich durch Aufnahme von Ammoniak röthlich. Seine wässerige Lösung giebt mit Barytwasser einen schön violetten Niederschlag, kocht man denselben mit Wasser, so zerfällt er in die Baryumverbindungen der Dialur- und Alloxansäure.

Uramil oder Dialuramid, $C_4H_5N_3O_3$, scheidet sich als krystallinischer Niederschlag aus, wenn man Alloxantin mit Salmiaklösung kocht, wobei Alloxan in Lösung bleibt:

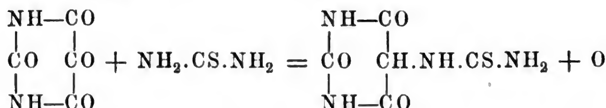


$$C_8H_4N_4O_7 + NH_3 = C_4H_5N_3O_3 + C_4H_2N_2O_4$$

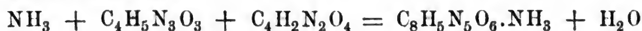
Kocht man es mit einer concentrirten Lösung von Kaliumcyanat, so scheidet sich das Kaliumsalz der Pseudoharnsäure, $C_5H_6N_4O_4$, als gelbliches Krystallpulver aus. Die Pseudoharnsäure bildet kleine farblose Krystalle und ist schwierig in Wasser löslich; sie entsteht aus Uramil zufolge der Gleichung:



Erhitzt man Schwefelharnstoff mit Alloxan und einer concentrirten alkoholischen Lösung von Schwefeldioxid, so entsteht Sulfopseudoharnsäure, $C_5H_6N_4O_3S$, feine weisse, in Wasser unlösliche, aber in Säuren lösliche Nadeln. Die hierbei stattfindende Reaction ist:



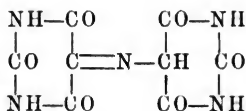
Purpursäure, $C_8H_5N_5O_6$. Diese Verbindung ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihr Ammoniumsalz ist die unter dem Namen Murexid bekannte Substanz. Man erhält dasselbe, wenn man Dialuramid mit verdünntem wässerigen Ammoniak mischt und unter Erwärmen Quecksilberoxid zusetzt. Es bildet sich auch, wenn man eine ammoniakalische Lösung von Dialuramid mit Alloxan mischt:



$$NH_3 + C_4H_5N_3O_3 + C_4H_2N_2O_4 = C_8H_5N_5O_6.NH_3 + H_2O$$

Ferner bildet es sich, wenn man Harnsäure mit Salpetersäure eindampft und Ammoniak zu dem Rückstande setzt.

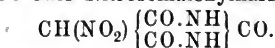
Das Murexid krystallisirt in grünen metallisch glänzenden Blättchen und löst sich in Wasser mit intensiver Purpurfarbe auf. Es färbt Wolle und Seide prachtvoll roth und wurde früher zu diesem Zwecke im Grossen dargestellt, ist aber jetzt durch die Einführung der Anilinfarben ausser Gebrauch gekommen. Kocht man eine Murexidlösung mit Salpeter, so bildet sich Kaliumpurpurat, $C_8H_4N_5O_6K$, ein dem Murexid sehr ähnliches Salz. Die Alkalisalze der Purpursäure sind in Wasser löslich, die der übrigen Metalle unlöslich; durch Säuren werden dieselben zersetzt unter Bildung von Dialuramid und Alloxan. Die Purpursäure hat wahrscheinlich folgende Constitution:



Hydurilsäure, $C_8H_6N_4O_6$. Mit Glycerin erhitzt zerfällt die Dialursäure in Ammoniumhydurilat, Kohlendioxid und Ameisensäure. Die aus dem Kupfersalze durch Salzsäure abgeschiedene Säure krystallisirt in kleinen vierseitigen Säulen; sie ist eine starke zweibasische Säure. Charakteristisch für sie ist, dass sie und ihre Salze sich mit Eisenchlorid prachtvoll dunkelgrün färben.

Löst man sie in rauchender Salpetersäure auf, so krystallisirt nach einiger Zeit reines Alloxan aus. Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration liefert ausserdem noch Violursäure, $C_4H_3O_4N_3$, und Dilitursäure, $C_4H_3O_5N_3$.

Violursäure oder Nitrosomalonylharnstoff,



$$CH(NO_2)\left\{\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}\right\}CO.$$

Wird Hydurilsäure mit Salpetersäure von 1·2 specif. Gewicht übergossen, so verwandelt sie sich ohne Gasentwickelung in Violursäure und Alloxan:



$$C_8H_6N_4O_6 + HNO_3 = C_4H_3O_4N_3 + C_4H_2N_2O_4 + H_2O$$

Bringt man Hydurilsäure mit Kaliumnitrit und Essigsäure zusammen, so entweicht Stickoxid und es bilden sich tiefblaue Blättchen von Kaliumviolurat, $C_4H_2O_4N_3K + 2H_2O$, das sich in Wasser mit veilchenblauer Farbe löst. Setzt man zu dieser Lösung Baryumchlorid, so scheidet sich unlösliches Baryumviolurat als rother Niederschlag aus. Die daraus durch Schwefelsäure abgeschiedene Violursäure krystallisirt in gelblichen Prismen. Sie ist einbasisch; ihre Salze sind ausgezeichnet durch mannichfaltige und prachtvolle Färbungen. Das Ammoniumsalz gleicht dem Kaliumsalz; das Natriumviolurat bildet kurze rothe Nadeln; Magnesiumviolurat bildet kleine purpurrothe Krystalle und das Ferrosalz sechsseitige Tafeln von rothem Metallglanz, die sich in Wasser mit blauer Farbe lösen.

Setzt man Brom zu einer Lösung von Violursäure, so entwickeln sich salpetrige Dämpfe und es scheiden sich Alloxanbromid oder Bibrommalonylharnstoff, $C_4H_2Br_2N_2O_3$, aus. Mit Kalilauge erhitzt spaltet sie sich in Nitrosomalonsäure und Harnstoff.

Die Nitrosomalonsäure, $CH(NO)\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$, bildet glänzende Nadeln, die sehr löslich in Wasser sind. Beim Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich dann unter heftiger Explosion.

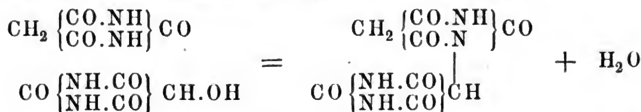
Mit Natriumamalgam und Wasser zusammengebracht, geht sie in Amidomalonsäure, $CH(NH_2)\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$, über.

Bringt man Violursäure mit Jodwasserstoff zusammen, so scheidet sich Jod aus; die Nitrosogruppe geht ebenfalls in Amid über und es entsteht Uramil, welches demnach Amidomalonylharnstoff, $CH(NH_2)\left\{\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}\right\}CO$, ist.

Dilitursäure oder Nitromalonylharnstoff, $CH(NO_2)\left\{\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}\right\}CO$, bildet sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Violursäure und Hydurilsäure. Sie bildet farblose Prismen; ihre Salze sind ungefärbt. Von Jodwasserstoff wird sie ebenfalls zu Uramil reducirt.

Barbitursäure oder Malonylharnstoff, $CH_2\left\{\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}\right\}CO$. Die durch Einwirkung von Brom auf Violursäure erhaltene Bibrombarbitursäure geht durch Behandlung mit Jodwasserstoff oder Natriumamalgam und Wasser in Barbitursäure über, welche in rhombischen, wenig in Wasser löslichen Prismen krystallisirt. Sie ist zweibasisch; mit Kalilauge gekocht zerfällt sie in Malonsäure und Harnstoff.

Die oben beschriebene Hydurilsäure ist ein Abkömmling des Malonylharnstoffs; bei ihrer Bildung wird die Hälfte der Dialursäure in Barbitursäure verwandelt, welche letztere sich mit Dialursäure unter Austritt von Wasser zu der dem Alloxantin ähnlich constituirten Hydurilsäure verbindet:



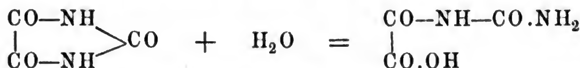
$$\begin{matrix}CH_2\left\{\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}\right\}CO\\ CO\left\{\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}\right\}CH.OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2\left\{\begin{matrix}CO.NH\\CO.N\end{matrix}\right\}CO\\ |\\ CO\left\{\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}\right\}CH\end{matrix} + H_2O$$

Parabansäure oder Oxalylharnstoff, $C_2O_2\left\{\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\}CO$, ist ein Oxydationsproduct des Alloxans und wird leicht erhalten, wenn man Harnsäure in Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration auflöst und zur Syrupsconsistenz eindampft. Sie krystallisirt in farblosen dünnen Blättern, ist leicht in Wasser löslich und schmeckt stark sauer; sie ist eine zweibasische Säure. Mit verdünnten Säuren gekocht zerlegt sie sich in Harnstoff und Oxalsäure.

Mit Silbernitrat giebt die wässerige Lösung einen Niederschlag, $C_3Ag_2N_2O_3$, der mit Methyljodid erhitzt, Dimethyl-

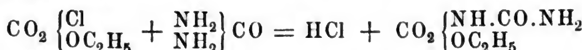
parabansäure, $C_3(CH_3)_2N_2O_3$, giebt, eine Verbindung, die auch als Zersetzungsproduct des Caffeïns erhalten wird.

Die löslichen Salze der Parabansäure sind sehr unbeständig und gehen äusserst schnell unter Aufnahme von Wasser in Salze der Oxalursäure, $C_3H_4N_2O_4$, über, die in derselben Beziehung zu Parabansäure steht, wie Alloxansäure zu Alloxan:



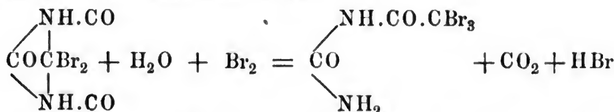
Die Oxalursäure ist ein in Wasser schwer lösliches krystallinisches Pulver.

Den Aethyläther dieser Säure erhält man, wenn man das durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Kaliumäthyloxalat sich bildende Chlorid, $C_2O_2\begin{cases}Cl\\OC_2H_5\end{cases}$, mit Harnstoff zusammenbringt:



Das Aethyloxalurat ist ein krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser wenig, leichter in kochendem löslich ist.

Tribromacetylharnstoff, $CO\begin{cases}N\begin{cases}C_2Br_3O\\H\end{cases}\\NH_2\end{cases}$. Dieser Körper bildet sich, wenn man eine Lösung der Bibrombarbitursäure mit Brom zusammenbringt:

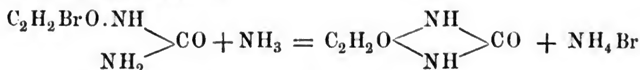


Diese Verbindung krystallisirt in langen farblosen Nadeln, deren Staub Augen und Nasen heftig reizen. Er schmilzt bei 148° und zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Tribromacetamid und Cyanursäure. Mit Alkalien erhitzt zerlegt er sich unter Aufnahme von Wasser in Harnstoff, Kohlendioxid und Bromoform.

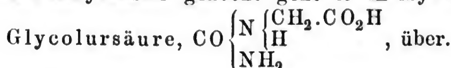
Hydantoïn oder Glycolylharnstoff, $\begin{matrix}CH_2.NH\\|\\CO\,.\,NH\end{matrix}\!\!>CO$.

Zur Darstellung dieses Körpers bringt man Monobromacetylbromid mit Harnstoff zusammen, wodurch der dem Tribromacetylharnstoff sehr ähnliche Bromacetylharnstoff entsteht; er-

hitzt man denselben mit weingeistigem Ammoniak, so bildet sich Glycolylharnstoff:



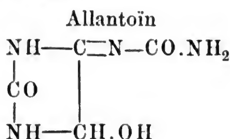
Der Glycolylharnstoff entsteht auch, wenn Alloxansäure mit Jodwasserstoff erhitzt wird, wobei sich Kohlendioxid, Wasser und freies Jod bilden. Es bildet farblose, in Wasser lösliche Krystalle, die schwach süss schmecken und bei 206° schmelzen. Mit Barytwasser gekocht geht er in Hydantoïnsäure oder

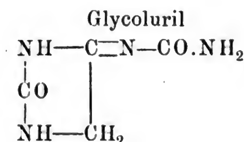


Allantoïn, $C_4H_6N_4O_3$. Dieser Körper findet sich in der Allantoïsflüssigkeit (dem Harne des Kuhfötus), sowie im Harne noch säugender Kälber und bildet sich, wenn man Harnsäure mit Wasser und Bleidioxid erhitzt. Es bildet farblose, glänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen.

Mit Natriumamalgam und Wasser zusammengebracht geht es in Glycoluril, $C_4H_6N_4O_2$, über, das, mit Säuren erhitzt, sich unter Aufnahme von Wasser in Harnstoff und Glycolylharnstoff zerlegt.

Hiernach ist die Constitution dieser zwei Verbindungen die folgende:





Xanthin, Sarkin und Guanin.

Xanthin $C_5H_4N_4O_2$
Sarkin $C_5H_4N_4O$
Guanin $C_5H_5N_5O$

Diese drei Körper, die mit einander grosse Aehnlichkeit haben, kommen zusammen im thierischen Organismus vor. Die beiden ersten unterscheiden sich von der Harnsäure dadurch, dass sie weniger Sauerstoff enthalten und entstehen auch daraus durch Reduction mit Natriumamalgam, und das

Xanthin entsteht auch aus Guanin durch Einwirkung von salpetriger Säure.

Das Xanthin kommt in sehr kleiner Menge im Harn, im Muskelfleisch und verschiedenen Drüsen vor und bildet den Hauptbestandtheil gewisser Harnsteine. Auch im Guano findet es sich zuweilen. Nach dem Gebrauch von Schwefelbädern findet es sich im Harn in grösserer Menge. Am leichtesten stellt man es aus Guanin dar, das man in heisser Salpetersäure löst und dann so lange Kaliumnitrat zusetzt als noch Aufbrausen erfolgt.

Es ist ein farbloses amorphes Pulver, schwer löslich in Wasser, das sich mit Säuren zu krystallinischen Verbindungen vereinigt. In Ammoniak ist es leicht löslich und verbindet sich damit zu Xanthin-Ammoniak, aus welchem Silbernitrat gallertförmiges Silberxanthin, $C_5H_2Ag_2N_4O_2 + H_2O$, fällt.

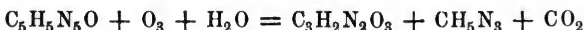
Löst man Xanthin in rauchender Salpetersäure, und verdampft, so bleibt ein gelber Rückstand, der sich in Kalilauge mit rothgelber Farbe löst und beim Verdampfen in Violett übergeht.

Sarkin oder Hypoxanthin kommt zusammen mit Xanthin vor. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, wenig löslich in Wasser. Es verbindet sich mit Säuren und Basen. Seine salpetersaure Lösung giebt einen farblosen Verdampfungsrückstand, der durch Aetzkali nicht gefärbt wird.

Guanin findet sich im Peruguano, in den Excrementen der Kreuzspinne und der Pankreasdrüse der Säugethiere. Bei der sogenannten Guaningicht der Schweine findet es sich bei denselben im Muskelfleisch abgelagert.

Um es darzustellen kocht man Guano mit Kalkmilch, filtrirt und fällt das Guanin mit Essigsäure, wobei es mit Harnsäure gemengt niederfällt. Zur Trennung davon löst man den Niederschlag in heisser Salzsäure und fällt mit Ammoniak. Es ist ein farbloses Pulver, unlöslich in Wasser und Weingeist. Mit Säuren bildet es als zweisäurige Base zwei Reihen von Salzen. Auch mit Basen verbindet es sich.

Erhitzt man Guanin mit Kaliumchlorat und Salzsäure, so entstehen Guanidin (siehe Seite 130), Parabansäure und Kohlendioxid:



$$C_5H_5N_5O + O_3 + H_2O = C_3H_2N_2O_3 + CH_5N_3 + CO_2$$

Gegen rauchende Salpetersäure und Aetzkali verhält es sich genau wie Xanthin.

Carnin, $C_7H_8N_4O_3$. Diese schwache Base ist im Fleisch-

extract aufgefunden worden; es bildet kleine farblose Krystalle; es ist sehr schwer in kaltem, aber leicht in kochendem Wasser löslich. Durch Bromwasser oder Salpetersäure wird es in Sarkin übergeführt; diese Umwandlung erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:



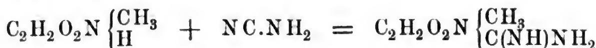
$$C_7H_8N_4O_3 + Br_2 = C_5H_4N_4O.HBr + CH_3Br + CO_2$$

Kreatin und Kreatinin.

Kreatin, $C_4H_9N_3O_2$, findet sich im Muskelfleisch aller Wirbelthiere und auch in sehr geringer Menge im Gehirn und Blut vor, aber nicht im Harn. Um es darzustellen, zieht man zerhacktes Fleisch mit kaltem Wasser aus, kocht auf und fällt aus dem Filtrat durch Barytwasser die Phosphorsäure. Aus der eingedampften Lösung krystallisirt allmählich Kreatin, das man durch Umkrystallisiren reinigt.

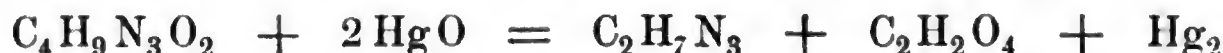
Es krystallisirt mit einem Molecül Krystallwasser in glänzenden Prismen, die schwach bitter schmecken, und schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Mit Säuren verbindet es sich zu leicht löslichen krystallisirten Salzen, die beim Erhitzen der Lösung unter Abgabe von Wasser in Kreatinin übergehen.

Synthetisch erhält man Kreatin, wenn man eine weingeistige Lösung von frisch bereitetem Cyanamid und Sarkosin einige Stunden auf 100° erhitzt, oder beide Substanzen in gesättigter wässeriger Lösung, mit etwas Ammoniak versetzt, einige Zeit stehen lässt:



$$C_2H_2O_2N\begin{cases}CH_3\\H\end{cases} + NC.NH_2 = C_2H_2O_2N\begin{cases}CH_3\\C(NH)NH_2\end{cases}$$

Mit Barytwasser gekocht zerfällt es wieder in Sarkosin und Harnstoff, und beim Kochen mit Quecksilberoxid entstehen Oxalsäure und Methylguanidin, $CN_3(CH_3)H_4$:

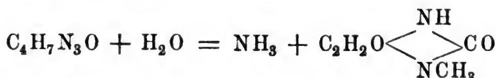


$$C_4H_9N_3O_2 + 2HgO = C_2H_7N_3 + C_2H_2O_4 + Hg_2$$

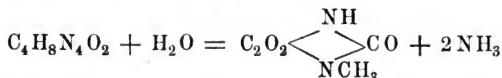
Kreatinin, $C_4H_7N_3O$, bildet sich aus Kreatin beim Kochen mit verdünnten Säuren und kommt nicht im Fleisch, aber im Harn vor, aus dem man es gewinnt durch Eindampfen, Fällen der Phosphorsäure mit Calciumchlorid und Kalkmilch und Zusatz von Zinkchlorid zum Filtrate, wodurch schwerlösliches Kreatinin-Zinkchlorid, $2(C_4H_7N_3O) + ZnCl_2$, sich krystallinisch abscheidet, das man durch Kochen mit Bleioxid zersetzt.

Kreatinin krystallisirt in farblosen Säulen, ist leicht in Wasser löslich und reagirt alkalisch. Mit wässerigen Alkalien geht es allmählich durch Aufnahme von Wasser wieder in Kreatin über.

Kocht man es mit Barytwasser, so zerfällt es in Ammoniak und Methylhydantoin:

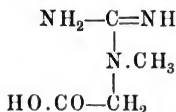


Leitet man Stickstofftrioxid in eine Kreatininlösung, so entweicht Stickstoff und es entsteht die schwach basische Verbindung $C_4H_8N_4O_2$, die mit Salzsäure erhitzt in Ammoniak und Methylparabansäure zerfällt:

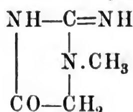


Aus diesen Bildungen und Zersetzungen des Kreatins und Kreatinins leiten sich für diese Körper die folgenden Constitutionsformeln ab:

Kreatin oder Methylguanidinessigsäure



Kreatinin oder Glycolylmethylguanidin



Caffeïn und Theobromin.

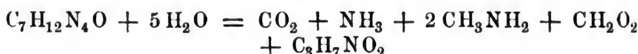
Theobromin, $C_7H_8N_4O_2$. Diese schwache Base ist in den Cacaobohnen (von *Theobroma Cacao*) enthalten. Man erhält sie daraus, indem man den wässerigen Auszug mit Bleiessig fällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und aus dem Verdampfungsrückstand die Verbindung mit Alkohol auszieht. Das Theobromin ist ein krystallinisches Pulver, wenig in Wasser löslich; es schmeckt schwach bitter und reagirt neutral. Erhitzt man es mit Aetzkali, so entweicht Methylamin. Seine Salze sind sehr unbeständig und werden schon durch Wasser zersetzt. In Ammoniak ist es leichter löslich; Silbernitrat fällt aus dieser Lösung krystalli-

nisches Theobrominsilber, $C_7H_7AgN_4O_2$, das mit Methyljodid erhitzt sich in Methyltheobromin oder Caffeïn verwandelt.

Caffeïn, Theïn oder Methyltheobromin, $C_8H_{10}N_4O_2$, findet sich in den Kaffeebohnen (1 Proc.) und Blättern des Kaffeestrauches, im Thee (2 bis 4 Proc.), im Paraguaythee (den Blättern von *Ilex paraguayensis*), der *Guarana* (5 Proc.), einer cacaoähnlichen Masse, welche in Südamerika aus den Früchten von *Paullinia sorbilis* bereitet wird, und in den Kolanüssen, die in Centralafrika als Speise benutzt werden. Aus dem wässerigen Auszug dieser Substanzen erhält man es in derselben Weise, wie das Theobromin. Es ist in Wasser schwer löslich, schmeckt schwach bitter und krystallisirt mit einem Molecül Krystallwasser in feinen, langen, seideglänzenden Nadeln; beim Erhitzen verliert es sein Krystallwasser; es schmilzt bei 234° und sublimirt ohne Zersetzung bei höherer Temperatur. Die Salze krystallisiren, werden aber schon durch Wasser zersetzt.

Das Caffeïn wirkt in grosser Menge genossen giftig und erzeugt Zittern und Herzklopfen; Katzen und Kaninchen sterben nach einer Gabe von 0·4 bis 0·5 Grammen nach $^1/_2$ bis zwei Stunden.

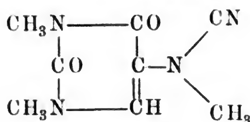
Kocht man Caffeïn mit Barytwasser, so zerfällt es zunächst unter Aufnahme von Wasser in Kohlendioxid und Caffeïdin, $C_7H_{12}N_4O$, eine kräftige Base, die bei längerem Kochen mit Barytwasser eine weitere Zersetzung erfährt, wobei als Spaltungsproducte Kohlendioxid, Ammoniak, Methylamin, Ameisensäure und Sarkosin auftreten:



$$C_7H_{12}N_4O + 5H_2O = CO_2 + NH_3 + 2CH_3NH_2 + CH_2O_2 + C_3H_7NO_2$$

Behandelt man eine wässerige Caffeïnlösung mit Chlor, so entstehen Cyanchlorid, Methylamin und Amalinsäure oder Tetramethylalloxantin, $C_8(CH_3)_4N_4O_7 + H_2O$. Dasselbe bildet farblose Krystalle, die die Haut roth färben und durch Alkalien schön veilchenblau werden. Bei fernerer Einwirkung von Chlor wird diese Verbindung in Cholestrophan oder Dimethylparabansäure, $C_2O_2{<}\substack{NCH_3\\NCH_3}{>}CO$ verwandelt, dieselbe Verbindung, die, wie schon erwähnt, durch Einwirkung von Methyljodid auf Silberparabanat entsteht. Die Zersetzungsproducte des Caffeïns zeigen, dass es

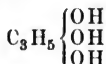
in naher Beziehung zu Kreatinin und Harnsäure steht; seine Constitution, die nicht sicher bekannt ist, kann vielleicht durch folgende Structurformel ausgedrückt werden:



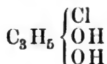
Verbindungen dreiwerthiger Radicale.

Bis jetzt ist nur ein Alkohol eines dreiwerthigen Radicales näher bekannt, welcher aber sehr ausführlich untersucht ist. Es ist dies das Glycerin oder Propenylalkohol, dessen Derivate, wie folgende Zusammenstellung zeigt, zahlreicher und mannichfaltiger, als die der ein- und zweiwerthigen sind:

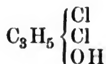
Propenylalkohol
oder Glycerin



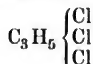
Monochlorhydrin



Dichlorhydrin



Trichlorhydrin oder
Propenyltrichlorid



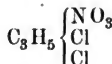
Trinitrin oder
Propenyltrinitrat



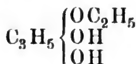
Chlordinitrin



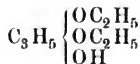
Dichlornitrin



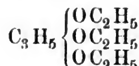
Monäthylglycerin



Diäthylglycerin



Triäthylglycerin



Monacetin	Diacetin	Triacetin
$C_3H_5\begin{cases}OC_2H_3O\\OH\\OH\end{cases}$	$C_3H_5\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\\OH\end{cases}$	$C_3H_5\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases}$
Succinin	Glycerinschwefelsäure	Glycerin-phosphorsäure
$C_3H_5\begin{cases}C_4H_4O_4\\OH\end{cases}$	$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\SO_4H\end{cases}$	$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\PO_4H_2\end{cases}$

Die Propenylverbindungen stehen in inniger Beziehung zu Propyl- und Propylenverbindungen; sie sind als Substitutionsproducte des Propans aufzufassen:

Propan	Propylalkohol	Propylenalkohol	Propenylalkohol
CH_3	CH_3	CH_3	$CH_2.OH$
|	|	|	|
CH_2	CH_2	$CH.OH$	$CH.OH$
|	|	|	|
CH_3	$CH_2.OH$	$CH_2.OH$	$CH_2.OH$

Diese Constitutionsformel des Glycerins zeigt, dass dasselbe durch Oxydation zuerst in eine einbasische Säure übergehen muss; es ist dies die Glycerinsäure, aus welcher durch weitere Oxydation die zweibasische Tatronsäure entstehen sollte, die indess nicht bis jetzt durch diese Reaction erhalten worden ist:

Glycerin	Glycerinsäure	Tatronsäure
$CH_2.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
|	|	|
$CH.OH$	$CH.OH$	$CH.OH$
|	|	|
$CH_2.OH$	$CH_2.OH$	$CO.OH$

Glycerin.

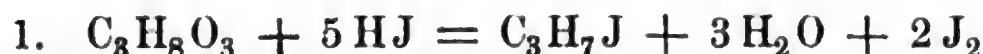
Die meisten Thier- und Pflanzenfette sind Gemische von Säureäthern des Glycerins und zwar vorzugsweise von Säuren der Fettsäurereihe $C_nH_{2n}O_2$ und der Oelsäurereihe $C_nH_{2n-2}O_2$.

Glycerin tritt auch in kleiner Menge unter den Producten der Alkoholgährung auf und kommt daher im Wein vor. Durch Erhitzen der Fette mit Wasser oder Basen zerfallen dieselben in die Säuren oder deren Salze und Glycerin. Früher erhielt man das Glycerin durch Kochen von Olivenöl mit Wasser und Bleiglätte; es bilden sich in Wasser unlösliche Bleisalze der fetten Säuren (Bleipflaster) und eine Lösung von Glycerin, durch welche, um alles Blei niederzuschlagen, Schwefelwasserstoff geleitet wird. In neuerer Zeit erhält man es als Nebenproduct bei der Fabrikation von Stearinkerzen; die Fette werden mit überhitztem Wasserdampf destillirt; das Destillat besteht aus einer wässerigen Glycerinlösung, auf der Fette schwimmen; dieselben werden abgehoben, die Lösung eingedampft und das zurückbleibende Glycerin nochmals mit überhitztem Wasserdampf destillirt, in einem Apparate, in welchem sich das schwere flüchtige Glycerin zuerst verdichtet, während der Wasserdampf weiter geleitet wird.

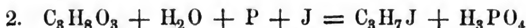
Das reine Glycerin ist ein farbloser, dickflüssiger Syrup, es mischt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss und besitzt einen rein süssen Geschmack, weshalb es früher Oelsüss genannt wurde. Bei starker Winterkälte erstarrt es manchmal zu farblosen, stark lichtbrechenden, harten Krystallen, gewöhnlich bleibt es aber selbst bei starkem Erkalten flüssig und wird es bei — 40° gummiartig ohne zu krystallisiren. Beim raschen Erhitzen destillirt es gegen 280° unter theilweiser Zersetzung; im luftverdünnten Raume aber ist es unzersetzt destillirbar, ebenso kann es mit Wasserdämpfen verflüchtigt werden.

Lässt man Glycerin mit Hefe und Wasser einige Monate lang bei einer Temperatur von 20° bis 30° stehen, so verwandelt es sich in Propionsäure.

Erhitzt man Glycerin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, am besten unter Zusatz von Phosphor, so geht es in secundäres Propyljodid über:



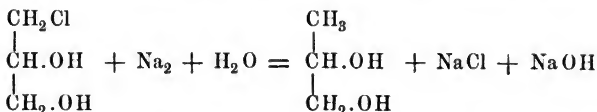
$$1.\quad C_3H_8O_3 + 5\,HJ = C_3H_7J + 3\,H_2O + 2\,J_2$$



$$2.\quad C_3H_8O_3 + H_2O + P + J = C_3H_7J + H_3PO_4$$

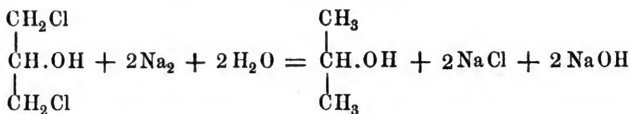
Monochlorhydrin, $C_3H_5Cl(OH)_2$, entsteht, wenn man mit Chlorwasserstoff gesättigtes Glycerin längere Zeit auf 100° erhitzt, als ätherisch riechende Flüssigkeit, welche zwischen

225⁰ und 230⁰ siedet. Bringt man Natriumamalgam zu ihrer wässerigen Lösung, so verwandelt es sich in Propylenglycol:

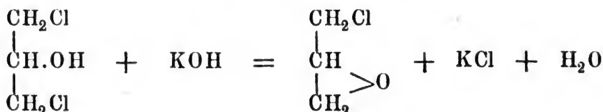


Erhitzt man Monochlorhydrin mit Trimethylamin, so erhält man Trimethylycerammoniumchlorid, $NC_3H_5(OH)_2(CH_3)_3Cl$, ein Salz, das kleine, weisse, in Wasser sehr lösliche Nadeln bildet. Die freie Base, welche eine dem Cholin ähnliche Constitution besitzt, ist noch nicht dargestellt worden.

Dichlorhydrin, $C_3H_5Cl_2(OH)$. Diese Verbindung entsteht beim Erhitzen von Glycerin mit einem grossen Ueberschuss von rauchender Salzsäure, so wie wenn man auf Glycerin Phosphorchlorid einwirken lässt. Am besten stellt man es dar durch Sättigen eines Gemisches von Glycerin und Eisessig mit Chlorwasserstoff bei 100⁰. Das Dichlorhydrin ist eine ölige, ätherartig riechende Flüssigkeit, welche bei 178⁰ siedet. Mit Wasser und Natriumamalgam zusammengebracht geht es in secundären Propylalkohol über:



Erhitzt man es mit Kalilauge, so wird ihm Chlorwasserstoff entzogen und man erhält Epichlorhydrin, C_3H_5ClO:



Das Epichlorhydrin ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 119⁰ siedet, dem Chloroform ähnlich riecht und brennend süss schmeckt. In seinem Verhalten zeigt es grosse Aehnlichkeit mit den Oxiden der Olefine, und es lässt sich als Monochlorpropylenoxid auffassen; es verbindet sich leicht mit Säuren; mit rauchender Salzsäure vereinigt es sich unter starker Wärmeentwicklung, wodurch wieder Dichlorhydrin entsteht;

mit Essigsäure erhitzt, erhält man das Acetochlorhydrin, $C_3H_5\left\{\begin{matrix}Cl\\OC_2H_3O\\OH\end{matrix}\right.$, und erhitzt man es mit Wasser, so geht es in Chlorhydrin über, gerade wie Propylenoxid und Wasser sich zu Propylenglycol verbinden.

Trichlorhydrin oder Propenyltrichlorid, $C_5H_5Cl_3$. Diese Verbindung entsteht, wenn man auf Glycerin oder seine Chlorhydrine Phosphorpentachlorid einwirken lässt, sowie wenn man primäres oder secundäres Propylchlorid oder auch Propylenchlorid im Tageslichte mit Chlor behandelt; es ist also ein directes Substitutionsproduct des Propans. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die ätherisch riecht und bei 158^0 siedet. Erwärmt man es mit Aetzkali oder Aetznatron, so destillirt unter heftiger Reaction Dichlorglycid, $C_3H_4Cl_2$, über, eine schwere, lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 101^0 siedet und sich leicht mit einem Molecül Chlor oder Brom vereinigt.

Die verschiedenen Bromhydrine entstehen in analoger Weise durch Einwirkung von Bromwasserstoff oder Phosphorbromid auf Glycerin. Das Tribromhydrin oder Propenyltribromid, $C_3H_5Br_3$, ist eine dicke, farblose Flüssigkeit, welche bei 220^0 siedet und in der Kälte erstarrt und in langen, glänzenden Prismen krystallisirt, die bei 16^0 schmelzen. Mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumcyanid erhitzt, giebt es das Nitril $C_3H_5\left\{\begin{matrix}CN\\CN\\CN\end{matrix}\right.$ der oben beschriebenen Tricarballylsäure.

Sulfhydrine. Diese Verbindungen bilden sich durch Einwirkung der verschiedenen Chlorhydrine auf eine Lösung von Kaliumhydrosulfid in Weingeist.

Monosulfhydrin, $C_3H_5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\SH\end{matrix}\right.$, ist eine zähe Flüssigkeit, die beim Erwärmen sehr unangenehm riecht und sich beim Erhitzen zersetzt. Der Wasserstoff der Gruppe SH kann, wie im Mercaptan, durch Metalle vertreten werden. Disulfhydrin, $C_3H_5\left\{\begin{matrix}OH\\SH\\SH\end{matrix}\right.$, und Trisulfhydrin, $C_3H_5\left\{\begin{matrix}SH\\SH\\SH\end{matrix}\right.$, haben ähnliche Eigenschaften; in der ersteren können zwei und in der letzteren drei Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt werden.

Glycerinschwefelsäure, $C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\SO_4H\end{cases}$. Diese einbasische Säure wird erhalten, wenn man Glycerin mit concentrirter Schwefelsäure mischt. Das Calcium- und Baryumsalz ist in Wasser löslich; aus diesen Lösungen erhält man durch Zusatz von Oxalsäure oder Schwefelsäure eine wässerige Lösung der Glycerinsäure als stark saure Flüssigkeit, die beim Eindampfen in Schwefelsäure und in Glycerin zerfällt.

Glycerinphosphorsäure, $C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\PO_4H_2\end{cases}$. Geschmolzene Phosphorsäure löst sich in Glycerin unter Erhitzen auf; verdünnt man diese Lösung mit Wasser und sättigt mit Baryumcarbonat, so erhält man eine Lösung von Baryumglycerinphosphat, aus der man durch Zusatz von Schwefelsäure das Baryum ausfällt. Durch Verdunsten der Lösung im luftleeren Raume bleibt die Glycerinphosphorsäure als dicker, saurer Syrup zurück; beim Erwärmen zersetzt sie sich; sie ist zweibasisch und bildet schön krystallisirte Salze. Wie wir später sehen werden, kommt diese Säure in eigenthümlicher Verbindung im thierischen Organismus vor.

Trinitrin oder Propenylnitrat, $C_3H_5(NO_3)_3$. Diese unter dem Namen Nitroglycerin bekannte Substanz wird im Grossen dargestellt, indem man Glycerin vorsichtig in ein gut abgekühltes Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpeter einträgt und die Mischung dann in Wasser giesst, wobei das Nitroglycerin als farblose, ölige Flüssigkeit ausfällt, welche brennend süss schmeckt und sehr giftig ist; das Einathmen des Dampfes erzeugt heftiges Kopfweh. Beim Erhitzen oder durch Stoss explodirt es mit ausnehmender Heftigkeit; es ist deshalb als Sprengmittel in Anwendung gekommen, aber da seine Anwendung äusserst gefährlich ist und es schon viele Unglücksfälle verursacht hat, so wendet man nicht die reine Verbindung an, sondern ein Gemisch derselben mit feinvertheilter Kieselerde (sogenanntes Kieselguhr), welches den Namen Dynamit führt und dessen Handhabung mit weniger Gefahr verbunden ist.

Lässt man ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Mono- und Dichlorhydrin einwirken, so bilden sich Dichlormononitrin, $C_3H_5\begin{cases}Cl_2\\NO_3\end{cases}$, und Monochlordinitrin,

$C_3H_5\begin{cases}Cl\\(NO_3)_2\end{cases}$, beide ölige Flüssigkeiten, die beim Erhitzen oder durch Stoss nicht explodiren, aber sehr brennbar sind. Die letztere Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Salpetersäure auf Epichlorhydrin.

Aethyläther des Glycerins. Bringt man Chlorhydrin mit Natriumäthylat zusammen, so bildet sich das bei 230° siedende Aethylhydrin, $C_3H_5\begin{cases}OC_2H_5\\(OH)_2\end{cases}$; auf dieselbe Weise erhält man aus Dichlorhydrin das Diäthylhydrin, $C_3H_5\begin{cases}(OC_2H_5)_2\\OH\end{cases}$, eine bei 191° siedende, gewürzhaft riechende Flüssigkeit. Natrium löst sich in derselben unter Entwicklung von Wasserstoff auf; lässt man auf das so erhaltene Product Aethyljodid einwirken, so bildet sich Triäthylhydrin, $C_3H_5(OC_2H_5)_3$, eine bei 185° siedende Flüssigkeit.

Glycerinäther der fetten Säuren.

Man erhält dieselben, wenn man Glycerin mit den betreffenden Säuren längere Zeit erhitzt, wobei ein Atom Wasserstoff nach dem andern durch das Säureradical ersetzt wird. Viele derselben kommen fertig gebildet in den meisten Thier- und Pflanzenfetten vor und zwar nur solche mit drei Säureradicalen.

Monoformin, $C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\OCOH\end{cases}$. Wenn Glycerin mit Oxalsäure erhitzt wird, bildet sich diese Verbindung; dieselbe ist eine in Wasser lösliche, ölige Flüssigkeit, die nicht ohne Zersetzung flüchtig ist; mit Wasser erhitzt zerfällt es in Ameisensäure und Glycerin.

Die Essigäther des Propenyls sind ölige Flüssigkeiten; Monacetin, $C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\(OC_2H_3O)\end{cases}$, bildet sich beim Erhitzen von Glycerin mit Eisessig auf 100°; es riecht ätherisch und ist löslich in Wasser. Beim Erhitzen auf 200° entsteht Diacetin, $C_3H_5\begin{cases}OH\\(OC_2H_3O)_2\end{cases}$, welches ohne Zersetzung bei 280° siedet. Erhitzt man dasselbe mit einem grossen Ueberschuss von Eisessig auf 250°, so erhält man das Triacetin, $C_3H_5(OC_2H_3O)_3$, eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 268° siedet und welches fertig gebildet im Oele der Samen des Spindelbaumes

(*Evonymus europaeus*) enthalten ist. Diese Verbindung bildet sich auch beim Erwärmen von Tribromhydrin mit Silberacetat.

Auf ähnliche Weise werden die Butyrine aus Buttersäure erhalten. Es sind neutrale, ölige Flüssigkeiten; das Tributyrin ist in der Butter enthalten neben Tricapronin, Tricaprylin und Tricaprinin.

Das Trilaurin, das im fetten Lorbeeröl und dem Cocosnussöl enthalten ist, krystallisirt in kleinen Nadeln, die bei 45° schmelzen. Trimyristicin kommt in der Muscatbutter vor.

Monopalmitin schmilzt bei 49°, Dipalmitin bei 59° und Tripalmitin bei 61°. Die letztere Verbindung ist ein Bestandtheil vieler Fette. Man erhält es aus Olivenöl, indem man dasselbe stark abkühlt und das auskrystallisirende Tripalmitin durch starkes Pressen von dem flüssigen Antheil, der aus Trioleïn besteht, trennt. Es krystallisirt aus Alkohol in perlglänzenden Schuppen.

Tristearin ist in den meisten festen Fetten enthalten; man erhält es aus Rinds- oder Hammeltalg durch Ausziehen mit Aether und reinigt es durch wiederholtes Umkrystallisiren. Es krystallisirt in farblosen Blättchen, welche bei 66·5° schmelzen und zu einer amorphen Masse erstarren.

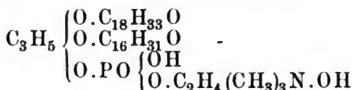
Die Stearinkerzen sind ein Gemenge von Tripalmitin und Tristearin.

Lecithin, $C_{42}H_{84}NPO_9$. Dieses complicirt zusammengesetzte Derivat der Glycerinphosphorsäure ist im thierischen Organismus sehr verbreitet und findet sich im Gehirn, den Nerven, im Eidotter, den Blutkörperchen u. s. w. Am besten gewinnt man es aus dem Eigelb, das man mit einem Gemische von Alkohol und Aether auszieht, den Auszug gelinde erwärmt, um den Aether zu verdunsten, dann Alkohol hinzufügt, um Fette abzuscheiden und die filtrirte Lösung mit Platinchlorid versetzt, wodurch sich das Platindoppelsalz, $2(C_{42}H_{83}NPO_8.Cl) + PtCl_4$, als gelbes Pulver ausscheidet. Durch Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff erhält man das Hydrochlorat des Lecithins, dem man die Salzsäure entzieht, indem man es in weingeistig ätherischer Lösung mit Silberoxid schüttelt und dann wieder mit Schwefelwasser in Lösung gegangenes Silber fällt.

Das reine Lecithin ist ein undeutlich krystallinischer, wachsähnlicher Körper, löslich in Weingeist und Aether; in

Wasser quillt es auf ohne sich zu lösen. Es zeigt sowohl den Charakter einer Säure als Base. Es ist sehr leicht zersetzbar; kocht man seine weingeistige Lösung für sich oder besser in Gegenwart von Säuren oder Basen, so zerfällt es in Cholin, Glycerinphosphorsäure und fette Säuren, worunter Palmitin- und Oelsäure.

Diese Zersetzung und das chemische Verhalten zeigen dass das Lecithin folgende Constitution hat:



$$C_3H_5\begin{cases}O.C_{18}H_{33}O\\O.C_{16}H_{31}O\\O.PO\begin{cases}OH\\O.C_2H_4(CH_3)_3N.OH\end{cases}\end{cases}$$

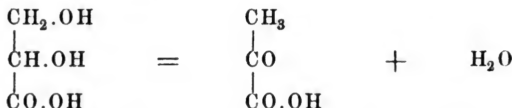
d. h., das Lecithin leitet sich von der Glycerinphosphorsäure dadurch ab, dass die zwei Hydroxylwasserstoffe des Glycerins durch die Radicale der Oelsäure und Palmitinsäure ersetzt sind. Das Cholin, welches halb Alkohol, halb Base ist, bildet dann weiter mit der Glycerinphosphorsäure eine Aethersäure. Das Lecithin ist daher zugleich Fett, Base und Säure.

Höchst wahrscheinlich existiren verschiedene Lecithine, welche verschiedene Radicale der fetten Säuren enthalten.

Glycerinsäure, $C_2H_3\begin{cases}(OH)_2\\CO.OH\end{cases}$. Zur Darstellung dieser Säure schichtet man mit dem gleichen Volum Wasser verdünntes Glycerin über starke Salpetersäure, lässt einige Tage stehen und verdampft dann die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, löst den syrupdicken Rückstand in Wasser, neutralisirt mit Bleioxid und bringt die Lösung zur Krystallisation.

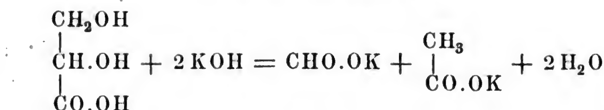
Aus dem durch Umkrystallisiren gereinigten Bleisalz erhält man die Säure, indem man Schwefelwasserstoff durch seine wässerige Lösung leitet und das Filtrat im Wasserbade verdunstet als dicken, sauren Syrup.

Beim Erhitzen zerlegt sich die Glycerinsäure in Wasser und Brenztraubensäure:

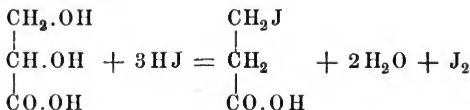


$$\begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CH.OH\\|\\CO.OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\|\\CO\\|\\CO.OH\end{matrix} + H_2O$$

Kocht man sie mit Kalilauge, so entstehen Milchsäure, Ameisensäure und Oxalsäure. Mit Aetzkali geschmolzen, zerfällt sie in Essigsäure und Ameisensäure:



Durch Einwirkung von Jodphosphor und Wasser geht sie in β-Propionsäure über:



Die β-Propionsäure bildet weisse perlmutterglänzende Krystalle, welche bei 82° schmelzen. Erhitzt man ihre wässerige Lösung mit Silberoxid, so erhält man die mit den Milchsäuren isomere Hydacrylsäure oder β-Oxypropionsäure, $C_3H_5(OH)O_2$.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Glycerinsäure bildet sich β-Chlorpropionylchlorid. Die durch Zersetzung mit Wasser daraus erhaltene β-Chlorpropionsäure bildet faserige Krystalle, welche nach Kreosot riechen und bei 65° schmelzen.

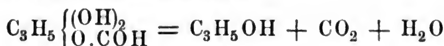
Amidoglycerinsäure, Serin, $C_2H_3\left(\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\right)CO.OH$. Die Verbindung entsteht, wenn Seidenleim (siehe Seide) mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wird. Das Serin krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, harten, spröden Krystallen. Es verbindet sich mit Säuren und giebt auch Metallsalze. Salpetrige Säure führt es in Glycerinsäure über.

Allylverbindungen.

Das dreiwerthige Radical Propenyl kann auch, indem sich zwei Kohlenstoffatome mit je zwei Verbindungseinheiten aneinanderketten, als einwerthiges Radical fungiren, welchem man den Namen Allyl gegeben hat, da verschiedene seiner Verbindungen in Alliumarten vorkommen. Als wasserstoffärmere Verbindungen können sich die Allylverbindungen mit Wasserstoff, den Elementen der Chlorgruppe u. s. w. vereinigen, wodurch sie entweder in Propyl- oder Propenylverbindungen übergeführt werden. Der Ausgangspunkt für diese Verbindung ist das Glycerin.

Allylalkohol, C_3H_5OH. Wenn ein Gemenge von kry-

stallisirter Oxalsäure und Glycerin erhitzt wird, so entweicht Kohlendioxid und es destillirt gegen 100⁰ verdünnte Ameisensäure über; erhitzt man stärker, so lässt die Entwicklung von Kohlendioxid nach, um bei 190⁰ von neuem zu beginnen, wo dann Allylalkohol, mit anderen Substanzen gemischt, überdestillirt. Der hier stattfindende Vorgang ist, dass sich zuerst Monoformin bildet, das bei stärkerem Erhitzen in Allylalkohol, Kohlendioxid und Wasser zerfällt:

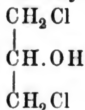


$$C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\O.COH\end{cases} = C_3H_5OH + CO_2 + H_2O$$

Aus dem Rohproduct erhält man den reinen Alkohol durch Behandlung mit Aetzkali, Rectificiren und Destillation über wasserfreiem Baryt, als bei 97⁰ siedende, stechend riechende, wasserhelle Flüssigkeit, die sich mit Wasser leicht mischt.

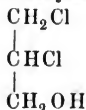
Der Allylalkohol nimmt nur schwierig Wasserstoff auf; mit Wasser und Natriumamalgam oder Zink und verdünnten Säuren zusammengebracht wird er nicht verändert; erhitzt man aber ihn mit einem gleichen Gewichte Aetzkali am Rückflusskühler, so findet bei 105⁰ Entwicklung von Wasserstoff statt, die bis zu 155⁰ andauert. Destillirt man die rückständige feste Masse mit Wasser, so destilliren Aethylalkohol und Propylalkohol (ungefähr 20 Proc.) des angewandten Allylalkohols und im Rückstande bleiben die Kaliumsalze der Ameisensäure und anderer Säuren. Mit Chlor verbindet sich der Allylalkohol leicht zu der bei 182⁰ siedenden Verbindung $C_3H_5\begin{cases}Cl_2\\OH\end{cases}$, die isomer mit **Dichlorhydrin** ist:

Dichlorhydrin



CH_2Cl — $CH.OH$ — CH_2Cl

Dichlorallylalkohol



CH_2Cl — $CHCl$ — CH_2OH

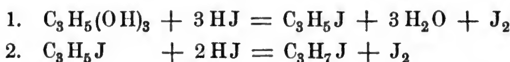
Mit Brom giebt er eine ähnliche, bei 219⁰ siedende Verbindung, welche durch Natriumamalgam und Wasser wieder in Allylalkohol und durch Kalilauge in Glycerin verwandelt wird. Kalium und Natrium lösen sich in Allylalkohol unter Entweichen von Wasserstoff auf, wobei Kalium- oder Natriumallylat entsteht.

Allylchlorid, C_3H_5Cl, ist eine bei 45⁰ siedende, farblose Flüssigkeit, die man durch Einwirkung von Mercuridchlorid auf eine alkoholische Lösung Allyljodid erhält; mit Chlor verbindet es sich zu Trichlorhydrin.

Allylbromid, C_3H_5Br, entsteht durch Einwirkung von Phosphorbromid auf Allylalkohol; es siedet bei 70° und giebt mit Brom Tribromhydrin.

Allyljodid, C_3H_5J, kann durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf den Alkohol erhalten werden. Am besten stellt man es aus Glycerin dar. Man bringt 6 Gewichtstheile Jod in eine Retorte, giesst darauf 10 Gewichtstheile Glycerin und fügt dann 3 Gewichtstheile Phosphor hinzu, worauf eine heftige Reaction mit Feuererscheinung eintritt und das Jodid überdestillirt; gegen das Ende ist es nöthig zu erwärmen. Das Allyljodid ist eine farblose Flüssigkeit, die stechend, senfartig riecht und bei 102° siedet.

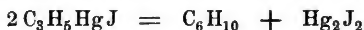
Jodwasserstoffgas wird heftig von Allyljodid absorbirt und durch Abscheidung von Jod bildet sich secundäres Propyljodid. Bei der Darstellung der letzteren Verbindung aus Glycerin und Jodwasserstoffsäure bildet sich zuerst Allyljodid, welches durch die überschüssige Säure dann weiter in Propyljodid verwandelt wird. Man erhält deshalb, wenn man keinen grossen Ueberschuss von Jodwasserstoff anwendet, ein Gemenge von Allyljodid und secundärem Propyljodid:



$$1.\quad C_3H_5(OH)_3 + 3\,HJ = C_3H_5J + 3\,H_2O + J_2$$
$$2.\quad C_3H_5J + 2\,HJ = C_3H_7J + J_2$$

Durch Chlor wird das Allyljodid in Trichlorhydrin und durch Brom in Tribromhydrin verwandelt.

Schüttelt man seine alkoholische Lösung mit metallischem Quecksilber, so bildet sich Quecksilberallyljodid, C_3H_5HgJ, welches aus Alkohol in farblosen Blättchen krystallisirt. Mit Jod erhitzt, erhält man wieder Allyljodid; für sich erhitzt zerlegt es sich in Mercurojodid und Diallyl, C_6H_{10}:



$$2\,C_3H_5HgJ = C_6H_{10} + Hg_2J_2$$

Dieser Kohlenwasserstoff, der später beschrieben wird, entsteht auch durch Einwirkung von Natrium auf Allyljodid.

Das Jod des Allyljodids kann leicht durch Wasserstoff ersetzt werden, wodurch Propylen entsteht; man erhält dieses Gas, wenn man Quecksilberallyljodid mit Salzsäure behandelt oder wenn man Allyljodid mit Zink und Salzsäure zusammenbringt.

Diallyläther, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}O$, ist in kleiner Menge im rohen

Knoblauchöl enthalten und entsteht durch Einwirkung von Allyljodid auf Natriumäthylat oder auf Silberoxid. Der Diallyläther riecht stechend und siedet bei 82⁰.

Aethylallyläther, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, wird aus Allyljodid und Natriumäthylat erhalten; es ist eine farblose, bei 64⁰ siedende Flüssigkeit, die sich leicht mit einem Molecüle Chlor oder Brom vereinigt.

Allylhydrosulfid oder Allylmercaptan, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}S$, ist eine bei 90⁰ siedende Flüssigkeit, die dem Aethylmercaptan sehr ähnlich riecht und wie dieses Metallverbindungen bildet. Man erhält es durch Einwirkung von Allyljodid auf Kaliumhydrosulfid.

Aethylsulfid oder Knoblauchöl, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S$. Durch Destillation von Knoblauch mit Wasser wird eine schwere, ölige Flüssigkeit erhalten, die wesentlich aus Allylsulfid besteht. Künstlich erhält man diese Verbindung aus Allyljodid und Kaliumsulfid. Es ist eine farblose Flüssigkeit, siedet bei 140⁰, riecht durchdringend widerlich nach Knoblauch. Mit einer Lösung von Silbernitrat in Alkohol giebt es einen krystallinischen Niederschlag, $(C_3H_5)_2S + 2AgNO_3$, der durch Ammoniak unter Bildung von Diallyläther zerlegt wird.

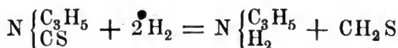
Das Allylsulfid kommt auch, ausser im Knoblauch, noch in anderen Alliumarten und in verschiedenen Cruciferen vor. Das Oel von *Asa foetida* ist wahrscheinlich ebenfalls Allylsulfid.

Cyanide des Allyls. Durch Behandlung von Silbercyanid mit Allyljodid entsteht das noch im reinen Zustande erhaltene Allylcarbylamin, $N\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\C\end{matrix}\right.$, welches ausgezeichnet ist durch seinen durchdringenden, unerträglich widerlichen Geruch. Das isomere Crotonitril, $\left\{\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right.$, ist im käuflichen Senföl enthalten und bildet sich, wenn man Allyljodid mit Kaliumcyanid erhitzt.

Es ist eine farblose, lauchartig riechende, bei 118⁰ siedende Flüssigkeit, die mit Alkalien erhitzt in Ammoniak und Crotonsäure zerfällt.

Allylsulfocarbonylamin oder Senföl, $N\left\{\begin{matrix}CS\\C_3H_5\end{matrix}\right.$. Im

Samen des schwarzen Senfes ist eine eigenthümliche Verbindung, die Myronsäure (siehe Glycoside), enthalten, welche in Berührung mit Wasser durch ein in den Samen enthaltenen eigenthümlichen Ferment in saures Kaliumsulfat, Zucker und Senföl zerfällt. Um das letztere darzustellen, werden die durch Pressen vom fetten Oel befreiten Samen mit Wasser destillirt. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Allyljodid auf Kaliumsulfocyanat einwirken lässt; bei dieser Reaction entsteht wohl zuerst Allylsulfocyanat, das aber sich in das isomere Sulfocarbylamin umwandelt. Das Senföl ist eine farblose Flüssigkeit, die äusserst heftig stechend riecht und auf der Haut rasch Blasen zieht; es siedet bei 148°. Mit Wasser zersetzt er sich in der Kälte langsam in Schwefel und Crotonitril, schneller bei wiederholter Destillation. Versetzt man eine Lösung von Kaliummyronat mit Silbernitrat, so erhält man einen weissen Niederschlag, C_3H_5CNS, Ag_2SO_4, der durch Zink und Wasser in Senföl, Silber und Zinksulfat zerlegt wird; durch Schwefelwasserstoff aber zerfällt er unter Abscheidung von Silbersulfid und Schwefel in Schwefelsäure und Crotonitril. Durch Wasserstoff im Entstehungszustande geht das Senföl in Allylamin über, das sich neben Methylsulfaldehyd bildet:



$$N\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\CS\end{matrix}\right. + 2H_2 = N\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right. + CH_2S$$

Allylamine. Durch Erhitzen von Aethyljodid mit Ammoniak bilden sich die verschiedenen Allylamine; als Hauptproduct erhält man dabei aber Tetrallylammoniumjodid, $N(C_3H_5)_4J$, das mit Silberoxid in wässeriger Lösung behandelt das entsprechende, stark alkalische Hydroxid giebt.

Allylamin, $C_3H_5NH_2$, erhält man am besten, wenn man zu einer Lösung von Senföl in Weingeist, Zink und Salzsäure setzt und dann die Flüssigkeit nach beendigter Reaction mit Kalilauge destillirt. Das Allylamin ist eine stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, die bei 58° siedet.

Dimonochlorallylamin, $\left.\begin{matrix}C_3H_4Cl\\C_3H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}N$, entsteht beim Erhitzen von Trichlorhydrin mit weingeistigem Ammoniak; es ist eine schwere, ölige Flüssigkeit, die bei 190° siedet und ammoniakalisch riecht. Mit Säuren verbindet es sich zu krystallisirbaren, zerfliesslichen Salzen.

Thiosinnamin oder Allylsulfocarbamid, $CS\left\{\begin{matrix}NH_2\\ NH.C_3H_5\end{matrix}\right.$, entsteht durch directe Verbindung von Senföl mit Ammoniak.

Es krystallisirt in glänzenden, farblosen Prismen, die in Wasser löslich sind und bitter schmecken. Mit Säuren vereinigt es sich zu Salzen, die sauer reagiren und schon durch Wasser zersetzt werden. Auch mit Brom und Jod verbindet es sich. Erwärmt man es mit feuchtem Quecksilberoxid, so bilden sich Bleisulfid, Wasser und Sinnamin oder Allylcyanamid, $N\left\{\begin{matrix}CN\\ C_3H_5\\ H\end{matrix}\right.$, eine Base, die farblose Krystalle bildet.

Allylcarbamid, $CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\ NH.C_3H_5\end{matrix}\right.$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Allylcarbonylamin (Cyansäure-Allyläther) und bildet farblose, in Wasser lösliche Krystalle.

Diallylcarbamid oder Sinapolin, $CO\left\{\begin{matrix}NH.C_3H_5\\ NH.C_3H_5\end{matrix}\right.$, wird neben Kohlendioxid und Bleisulfid gebildet, wenn man Senföl mit feuchtem Bleihydroxid erwärmt, sowie durch Einwirkung von Wasser auf Senföl. Es krystallisirt in glänzenden Blättchen, die in Wasser löslich sind und alkalisch reagiren.



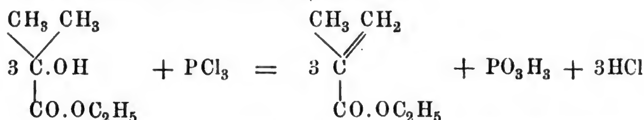
Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$.

Der Allylalkohol ist ein primärer Alkohol; durch Oxydation giebt er zuerst Acrylaldehyd, C_3H_4O, das durch weitere Oxydation in Acrylsäure, $C_3H_4O_2$, übergeht. Die Acrylsäure ist das Anfangsglied einer Säurereihe, welche parallel mit der der fetten Säuren läuft und deren entsprechenden Alkohole bis jetzt noch unbekannt sind. Die besser bekannten Säuren dieser Reihe sind die folgenden:

Acrylsäure	$C_3H_4O_2$
Crotonsäure	$C_4H_6O_2$
Angelicasäure	$C_5H_8O_2$
Brenzterebinsäure	$C_6H_{10}O_2$
Cimicinsäure	$C_{14}H_{26}O_2$
Hypogäasäure	$C_{16}H_{30}O_2$
Oelsäure	$C_{18}H_{34}O_2$
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$

Einige derselben sind fertig gebildet in verschiedenen, namentlich Pflanzenfetten enthalten. Künstlich hat man Säuren dieser Reihe auf verschiedene Weise erhalten; namentlich ist hier eine Reaction zu erwähnen, welche von allgemeiner Anwendbarkeit ist und vermittelst der man Säuren erhalten hat, die mit den oben aufgeführten isomer sind. Behandelt man nämlich die durch Einwirkung von Zink und Alkoholjodiden auf Oxaläther erhaltenen Aether der Reihe $C_nH_{2n}O_3$ mit Phosphortrichlorid, so erhält man Aether der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

So giebt der Aethyläther der Oxyisobuttersäure oder Dimethoxalsäure bei dieser Reaction den Aethyläther der mit der Crotonsäure isomeren Methacrylsäure:

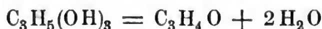


Charakteristisch für alle Säuren dieser Gruppe ist, dass sie mit Aetzkali geschmolzen in zwei fette Säuren zerfallen und zwar scheint die Spaltung stets da vor sich zu gehen, wo zwei Kohlenstoffatome doppelt gebunden sind.



Acrylsäure und Acrylaldehyd.

Der Acrylaldehyd, C_3H_4O, gewöhnlich Acroleïn genannt, entsteht nicht nur durch Oxydation des Allylalkohols, sondern auch aus Glycerin, wenn demselben Wasser entzogen wird:

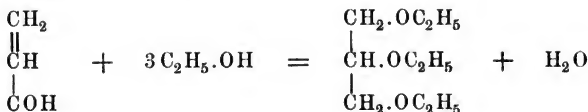


$$C_3H_5(OH)_3 = C_3H_4O + 2H_2O$$

Dies geschieht, wenn man Glycerin mit Phosphorpentoxid oder mit saurem Kaliumsulfat erhitzt. Das Acroleïn ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, welche bei 52·4° siedet und deren Dampf die Schleimhäute der Augen und der Nase furchtbar heftig angreift. Derselbe ist die Ursache des unerträglichen Geruchs, der beim Erhitzen von Fetten und von Glycerin immer auftritt.

Das reine Acroleïn verwandelt sich beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen in eine weisse, flockige Masse oder eine harzartige Substanz, die Disacryl und Disacrylharz genannt werden.

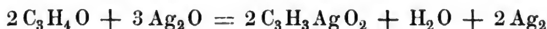
Wenn man Acroleïn mit Alkohol und Essigsäure erhitzt, so entsteht Triäthylhydrin:



$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \Vert \\ CH \\ | \\ COH \end{array} + 3\,C_2H_5.OH = \begin{array}{l} CH_2.OC_2H_5 \\ | \\ CH.OC_2H_5 \\ | \\ CH_2.OC_2H_5 \end{array} + H_2O$$

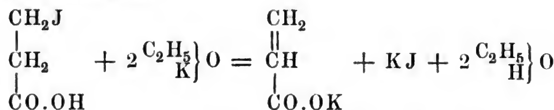
Mit Chlorwasserstoff verbindet sich das Acroleïn zu einer krystallinischen Verbindung, C_3H_4O, HCl, aus welcher man durch Erhitzen mit Aetzkali das mit dem Acroleïn polymere, farblose Krystalle bildende Metacroleïn erhält, welches beim Erhitzen oder durch Säuren wieder in Acroleïn verwandelt wird. Durch Phosphorchlorid wird das Chlorwasserstoffacroleïn in Trichlorhydrin verwandelt, während Acroleïn mit Phosphorchlorid behandelt neben Dichlorglycid auch noch das damit isomere Acroleïnchlorid, $C_3H_4Cl_2$, bildet.

Die Acrylsäure entsteht, wenn man eine wässerige Acroleïnlösung mehrere Tage mit Silberoxid zusammen stehen lässt:



$$2\,C_3H_4O + 3\,Ag_2O = 2\,C_3H_3AgO_2 + H_2O + 2\,Ag_2$$

sie bildet sich auch durch Erhitzen der β-Jodpropionsäure mit Kaliumäthylat:



$$\begin{array}{l} CH_2J \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2\left.\begin{array}{r} C_2H_5 \\ K \end{array}\right\}O = \begin{array}{l} CH_2 \\ \Vert \\ CH \\ | \\ CO.OK \end{array} + KJ + 2\left.\begin{array}{r} C_2H_5 \\ H \end{array}\right\}O$$

Die freie Säure erhält man, indem man das in Wasser schwer lösliche Silbersalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt; sie ist eine der Essigsäure ähnlich riechende, über 100^0 siedende Flüssigkeit.

Unter den Salzen ist das in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Bleisalz, $(C_3H_2O_2)_2Pb$, sehr charakteristisch.

Crotonsäure, $C_4H_6O_2$. Das Crotonöl (aus dem Samen von *Croton Tiglium*) enthält neben festen und flüssigen fetten Säuren auch Säuren aus der Acrylreihe. Die daraus dargestellte flüssige Crotonsäure ist noch wenig untersucht und scheint nicht in allen Sorten des Oels enthalten zu sein.

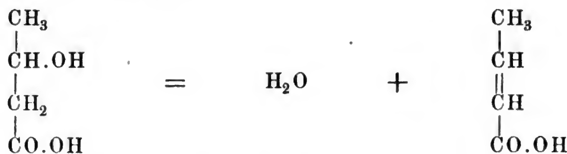
Genau untersucht ist die synthetisch dargestellte feste

Crotonsäure, die sich auf verschiedene Weise erhalten lässt. Ihr Aldehyd bildet sich leicht aus Acetaldehyd, indem unter Austritt von Wasser sich zwei Molecüle vereinigen:



Diese Reaction tritt ein, wenn man Acetaldehyd mit verschiedenen Salzlösungen, namentlich mit einer wässerigen Zinkchloridlösung erhitzt. Das Crotonaldehyd ist eine sehr stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 104⁰ siedet und durch Oxydation an der Luft leicht in Crotonsäure übergeht.

Dieselbe Säure entsteht durch Einwirkung von Alkalien auf Crotonitril (Allylcyanid), so wie durch trockne Destillation der β-Oxybuttersäure:



Die feste Crotonsäure krystallisirt in grossen, farblosen Tafeln oder in wolligen Nadeln, schmilzt bei 72⁰ und siedet bei 182⁰. Mit Brom vereinigt sie sich zu einer mit der gewöhnlichen Bibrombuttersäure isomeren Verbindung und freiwerdender Wasserstoff führt sie in Buttersäure über. Mit Aetzkali geschmolzen zerfällt sie in 2 Molecüle Essigsäure.

Monobromcrotonsäure, $C_4H_5BrO_2$, entsteht, wenn die oben erwähnte Bibromverbindung mit Alkalien gekocht wird und dieselbe Verbindung wird erhalten durch Kochen einer neutralen wässerigen Lösung eines Citradibrompyrotatrats (siehe Citronensäure):



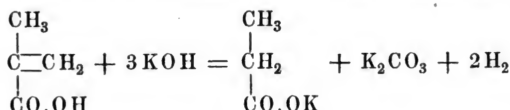
$$C_5H_4Br_2\begin{cases}CO_2K\\CO_2K\end{cases} = C_4H_4Br.CO_2K + KBr + CO_2$$

Trichlorcrotonsäure, $C_4H_2Cl_3.CO_2H$. Der Aldehyd dieser Säure, das Crotonchloral, $C_4H_3Cl_3O$, bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd, welches, wie wir soeben sahen, sehr leicht in Crotonaldehyd übergeht; es ist farblose, ölige Flüssigkeit, die mit Begierde Wasser anzieht und sich damit zu festem Crotonchloralhydrat, $C_4H_4(OH)Cl_3O$,

vereinigt. Aus heissem Wasser umkrystallisirt bildet es seideglänzende, dünne Blättchen, die bei 78⁰ schmelzen. Seine Dämpfe greifen die Schleimhäute und besonders die Augen sehr heftig an.

Rauchende Salpetersäure oxydirt das Crotonchloral zu Trichlorcrotonsäure, die weisse Krystalle bildet und bei 235⁰ siedet. Durch freiwerdenden Wasserstoff wird die Trichlorcrotonsäure zu Monochlorcrotonsäure, $C_4H_5ClO_2$, reducirt. Dieselbe krystallisirt aus der heiss gesättigten wässerigen Lösung in weissen Nadeln; sie schmilzt bei 94⁰ und siedet bei 206⁰.

Methacrylsäure. Der Aethyläther dieser mit Crotonsäure isomeren Verbindung entsteht durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf den Aethyläther der Oxyisobuttersäure; die freie Säure ist eine ölige Flüssigkeit, die mit Aetzkali geschmolzen in Propionsäure und Kohlendioxid zerfällt:



Angelicasäure, $C_5H_8O_2$, ist in der Angelicawurzel (von *Angelica Archangelica*) und anderen Pflanzen aus der Familie der Umbelliferen enthalten.

Zu ihrer Darstellung kocht man die Angelicawurzel mit Kalkmilch, dampft die Lösung ein und destillirt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure. Das Destillat wird mit Soda neutralisirt und wieder mit Schwefelsäure destillirt. Aus dem Destillat scheidet sich die Angelicasäure nach längerem Stehen in Krystallen ab, während Valeriansäure und Essigsäure, welche ebenfalls in der Wurzel vorkommen, in Lösung bleiben. Die durch Umkrystallisiren gereinigte Säure schmilzt bei 45⁰ und siedet bei 191⁰; sie riecht eigenthümlich gewürzhaft.

Mit Aetzkali geschmolzen zerfällt sie in Essigsäure und Propionsäure:



$$C_5H_8O_2 + 2KOH = C_2H_3KO_2 + C_3H_5KO_2 + H_2$$

Brom vereinigt sich mit Angelikasäure zu der Verbindung $C_5H_8Br_2O_2$, die isomer mit Bibromvaleriansäure ist; durch Wasserstoff im Entstehungszustand wird die Angelikasäure in Valeriansäure verwandelt. Dies geschieht, wenn man sie mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor auf 200⁰ erhitzt.

Angelicaaldehyd, C_5H_8O. Das römische Camillenöl

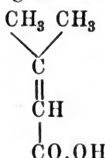
(aus den Blumen von *Anthemis nobilis*) enthält neben dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ den Aldehyd der Angelicasäure, den man bis jetzt nicht rein erhalten hat, da er sich durch Destillation nicht trennen lässt und mit den sauren Alkalisulfaten keine krystallinische Verbindung bildet. Erhitzt man das Oel mit Aetzkali, so entsteht Angelicasäure:



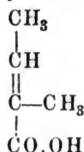
$$C_5H_8O + KOH = C_5H_7KO_2 + H_2$$

Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf den Aethyläther der Aethomethoxalsäure bildet sich Methylcrotonsäure-Aethyläther; die daraus abgeschiedene Methylcrotonsäure, $C_5H_8O_2$, krystallisirt in Nadeln, die bei 62° schmelzen; mit Aetzkali geschmolzen entstehen daraus dieselben Producte, wie aus Angelicasäure; die Isomerie dieser Säuren ergiebt sich aus ihren Constitutionsformeln:

Angelicasäure



Methylcrotonsäure



Im Crotonöl ist eine der Angelicasäure isomere Säure enthalten, die Tiglinsäure genannt wird. Dieselbe, welche bei 64° schmilzt und bei 201° siedet, ist möglicher Weise identisch mit Methylcrotonsäure, da auch die Aethyläther beider Säuren denselben Siedepunkt 156° haben; über ihr Verhalten gegen Aetzkali ist bis jetzt nichts bekannt.

Pyroterebinsäure, $C_6H_{10}O_2$, kommt nicht fertig gebildet in der Natur vor; sie entsteht bei der trocknen Destillation der Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$ (siehe Terpentinöl):



$$C_7H_{10}O_4 = C_6H_{10}O_2 + CO_2$$

Die Pyroterebinsäure ist eine bei 210° siedende Flüssigkeit, die ähnlich wie Buttersäure riecht. Trägt man sie in schmelzendes Aetzkali ein, so entstehen Buttersäure und Essigsäure. Die damit isomere Aethylcrotonsäure, welche man aus Aethoxalsäureäther dargestellt hat, krystallisirt in quadratischen Säulen, die bei 39·5° schmelzen; mit Aetzkali giebt sie dieselben Spaltungsproducte wie Pyroterebinsäure.

Cimicinsäure, $C_{15}H_{28}O_2$, ist ein krystallinischer Körper,

der bei 44⁰ schmilzt und in *Rhaphigaster punctipennis*, einer Blattwanzenart, aufgefunden worden ist.

Hypogäasäure, $C_{16}H_{30}O_2$, kommt neben Arachinsäure im Erdnussöl (aus den Früchten von *Arachis hypogaea*) vor und ist auch in dem Fett aus der Kopfhöhle des Pottwalls enthalten (Physetölsäure); sie bildet farblose Nadeln, die bei 34^0 schmelzen; der Luft ausgesetzt färben sie sich gelb und nehmen einen ranzigen Geruch an. Durch Stickstofftrioxid wird sie in eine isomere Modification umgewandelt, welche Gaïdinsäure genannt wird; dieselbe schmilzt bei 38^0 und hält sich an der Luft unverändert. Das Verhalten der Hypogäasäure gegen Aetzkali ist noch nicht untersucht. Die Hypogäasäure sowie die Gaïdinsäure verbinden sich leicht mit einem Molecüle Brom; erhitzt man diese bromhaltigen Säuren mit weingeistigem Kali auf 170^0, so tritt Bromwasserstoff aus und es entsteht Palmitolsäure, $C_{16}H_{28}O_2$, die in seideglänzenden Nadeln krystallisirt, die bei 42^0 schmelzen. Diese Säure verbindet sich direct mit 1 und 2 Molecülen Brom; aber es ist bis jetzt nicht gelungen, sie mit Wasserstoff zu verbinden. Durch rauchende Salpetersäure wird sie zu Palmitoxylsäure, $C_{16}H_{28}O_4$, oxydirt, farblose Blättchen, die bei 67^0 schmelzen. Dieselbe ist einbasisch. Nebenbei entstehen bei dieser Reaction Korksäurealdehyd und Korksäure.

Oelsäure oder Elaïnsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, kommt als Trioleïn in den meisten Fetten vor. Namentlich reich daran sind Mandelöl, Olivenöl, Gänsefett, Schweineschmalz u. s. w. Aus Mandelöl oder Olivenöl erhält man sie, indem man die Fette durch Digeriren mit Bleiglätte in Bleipflaster verwandelt und dieses mit Aether auszieht, wodurch nur Bleioleat gelöst wird. Die ätherische Lösung wird mit Salzsäure geschüttelt, die oben aufschwimmende Schichte abgehoben und der Aether abdestillirt. Im Rückstand bleibt unreine Oelsäure, welche in Ammoniak gelöst wird; aus dieser Lösung fällt Baryumchlorid des Baryumoleat, das man aus heissem Weingeist umkrystallisirt und in einem verschlossenen Gefässe mit Weinsäure zersetzt. Die abgeschiedene Oelsäure wird zur Verhütung von Oxydation in einem Strome von Kohlendioxid getrocknet. Bei der Fabrikation der Stearinkerzen wird unreine Oelsäure als Nebenproduct erhalten; wenn dieselbe nicht zu viele Oxydationsproducte enthält, lässt sich daraus die reine Säure dadurch gewinnen, dass man die rohe Säure auf -7^0 abkühlt, wo-

durch die reine Oelsäure sich krystallinisch abscheidet; man presst dieselbe aus, lässt sie schmelzen, kühlt wieder ab und presst. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens erhält man reine Säure, die schliesslich aus Alkohol unter Abkühlen umkrystallisirt wird.

Reine Oelsäure ist ein farbloses Oel, das bei niedriger Temperatur zu Krystallen erstarrt, welche bei 14^0 schmelzen. In ganz reinem Zustande bleibt sie an der Luft unverändert; die unreine dagegen wird rasch oxydirt, nimmt einen ranzigen Geruch und eine gelbe Farbe an und verliert ihre Krystallisationsfähigkeit. Mit überhitztem Wasserdampf verflüchtigt sie sich; aber für sich erhitzt tritt Zersetzung ein und bei der trocknen Destillation derselben entsteht viel Sebacinsäure, neben Essigsäure, Caprylsäure und anderen fetten Säuren. Mit feuchtem Aetzkali erhitzt zerfällt sie in Essigsäure und Palmitinsäure.

Stickstofftrioxid wirkt auf diese Säure ähnlich, wie auf Hypogäasäure; leitet man dieses Gas unter Abkühlung ein, so erstarrt sie zu einer festen, krystallinischen Masse, indem sie sich in eine isomere Modification umwandelt, die Elaïdinsäure genannt wird. Dieselbe krystallisirt in perlglänzenden Blättchen mit dem Schmelzpunkt 45^0; sie ist ohne Zersetzung flüchtig und oxydirt sich nicht an der Luft. In welcher Weise dabei das Stickstofftrioxid wirkt, ist noch völlig unaufgeklärt. Auch das Oleïn ist derselben Umwandlung fähig und wird durch dieses Gas in festes Elaïdin übergeführt. Mandelöl und Olivenöl erstarren daher zu einer festen Masse, wenn Stickstofftrioxid auf sie einwirkt.

Oleïnsäure sowie Elaïdinsäure verbinden sich direct mit einem Molecüle Brom. Das Dibromid der Oelsäure ist ein schweres, gelbes, syrupdickes Oel. Vermischt man dasselbe mit einer kalten Lösung von Aetzkali in Weingeist, so entsteht Monobromölsäure, $C_{18}H_{33}BrO_2$, die fest und krystallinisch ist und die mit Natriumamalgam behandelt wieder in Oelsäure übergeführt wird.

Erhitzt man Monobromölsäure mit einer weingeistigen Aetzkalilösung, so tritt nochmals Bromwasserstoff aus und es bildet sich Stearolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, welche auch auf dieselbe Weise aus dem Dibromid der Elaïdinsäure erhalten wird. Die Stearolsäure krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 48^0 und ist ohne Zersetzung flüchtig. Sie kann sich mit einem oder zwei Molecülen Brom verbinden. Rauchende Sal-

petersäure wirkt heftig darauf ein und als Oxydationsproducte erhält man Stearoxylsäure, $C_{18}H_{32}O_4$, Azelaïnsäure und Azelaïnaldehyd, $C_9H_{16}O_3$.

Die Stearoxylsäure bildet glänzende Blätter, und schmilzt bei 86⁰; sie ist einbasisch.

Das Azelaïnaldehyd ist eine dünnflüssige, ölige Flüssigkeit, die ätherisch riecht und von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen wird. Durch Brom und Wasser wird es in Azelaïnsäure verwandelt.

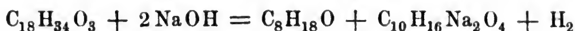
Erucasäure, $C_{22}H_{40}O_2$, findet sich als Glycerid im Rüböl und im fetten Senföl. Man erhält sie daraus auf dieselbe Weise, wie die Oelsäure aus Mandelöl. Sie bildet lange farblose Nadeln, die bei 34⁰ schmelzen. Gegen Stickstofftrioxid und Brom zeigt sie ein der Oelsäure ganz analoges Verhalten. Aus dem Dibromid erhält man durch Einwirkung von Aetzkali die Behenolsäure, $C_{22}H_{38}O$, die durch rauchende Salpetersäure zu Behenoxylsäure, $C_{22}H_{38}O_4$, Brassylsäure, $C_{11}H_{20}O_4$, und deren Aldehyd, $C_{11}H_{20}O_2$, oxydirt wird.

Mit diesen Säuren nahe verwandt sind folgende, die nicht in diese Reihe gehören.

Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$, ist in den Vogelbeeren enthalten; man erhält sie, wenn man den ausgepressten Saft destillirt, wobei mit den Wasserdämpfen die unreine Säure als gelbliches Oel übergeht. Durch Behandeln mit Alkalien und durch Zersetzung der Salze mit Säuren erhält man die reine Verbindung in langen, farblosen Nadeln; sie schmilzt bei 134·5⁰ und siedet bei höherer Temperatur unter Zersetzung. Mit Wasserstoff im Entstehungszustande verbindet sie sich zu Hydrosorbinsäure, $C_6H_{10}O_2$, eine farblose Flüssigkeit, die bei 204⁰ siedet und nach Schweiss riecht. Mit Aetzkali geschmolzen zerfällt sie in Kohlendioxid und Buttersäure. Sie ist isomer mit Pyroterebinsäure und Aethylcrotonsäure.

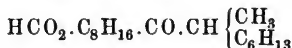
Ricinölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, kommt im Ricinusöl vor und wird daraus wie Oelsäure gewonnen. Sie ist ein farbloses Oel, das bei 0⁰ erstarrt und durch Stickstofftrioxid in feste, isomere Ricinelaïdinsäure verwandelt wird.

Mit einem Ueberschusse von Aetznatron erhitzt, giebt die Ricinölsäure unter Wasserstoffentwicklung Methylhexylcarbinol und Sebacinsäure:



$$C_{18}H_{34}O_3 + 2NaOH = C_8H_{18}O + C_{10}H_{16}Na_2O_4 + H_2$$

Hieraus lässt sich folgende Formel ableiten:



$$HCO_2.C_8H_{16}.CO.CH\begin{cases}CH_3\\C_6H_{13}\end{cases}$$

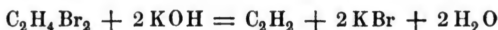
Leinölsäure. Diese der Oelsäure ähnliche Verbindung kommt in den trocknenden Oelen, wie Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Nussöl u. s. w., vor. Sie ist noch wenig bekannt; sie scheint die Formel $C_{16}H_{28}O_2$ zu haben.

Vierwerthige Radicale und ihre Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe.

		Siedepunkt			Siedepunkt
Acetylen	C_2H_4	—			
Allylen	C_3H_4	—			
Crotonylen	C_4H_6	18°			
Valerylen	C_5H_8	45°			
Hexoylen	C_6H_{10}	80°	Diallyl	C_6H_{10}	59°
Oenanthyliden	C_7H_{12}	107°	—	—	—
Capryliden	C_8H_{14}	133°	—	—	—
Decenylen	$C_{10}H_{18}$	165°	Rutylen	$C_{10}H_{18}$	150°
Benylen	$C_{15}H_{28}$	225°			
Cetenylen	$C_{16}H_{30}$	280°			

Diese Kohlenwasserstoffe stehen in ähnlicher Beziehung zu den im Vorhergehenden betrachteten, einwerthigen Verbindungen, wie die Olefine zu den einwerthigen Fettkörperverbindungen. Die meisten derselben lassen sich leicht aus den Brom- und Jodverbindungen der zweiwerthigen Radicale erhalten, indem man dieselben mit einer weingeistigen Aetzkalilösung erhitzt:



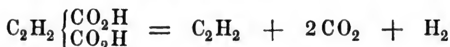
$$C_2H_4Br_2 + 2KOH = C_2H_2 + 2KBr + 2H_2O$$

Sie vereinigen sich direct mit den Elementen der Chlorgruppe und deren Wasserstoffsäuren, und zwar nehmen sie zuerst ein Molecül derselben auf, und bilden Verbindungen, die sich

nochmals direct mit einem Molecül obiger Körper vereinigen, wodurch dann Verbindungen entstehen, die der Classe der Fettkörper angehören, indem in denselben alle Kohlenstoffatome nur in einfacher Bindung enthalten sind. Diesem Verhalten nach sind diese Kohlenwasserstoffe als freie vierwerthige Radicale aufzufassen. Wie aus der oben angeführten Tabelle hervorgeht, hat man bei diesem Kohlenwasserstoffe nur wenige Fälle von Isomerie bis jetzt beobachtet; dieselben beruhen darauf, dass eine mehrfache Bildung der Kohlenstoffatome an verschiedenen Stellen im Molecül statthat.

Acetylen, C_2H_2. Dieses Gas ist die einzige Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, welche sich durch directe Vereinigung der beiden Elemente bildet; es entsteht, wenn man durch eine kräftige galvanische Batterie zwischen Spitzen gereinigter Kohlen den elektrischen Flammenbogen in einem Strome von reinem Wasserstoff erzeugt. Acetylen tritt immer auf bei der unvollständigen Verbrennung von kohlen- und wasserstoffhaltigen Körpern und bei der Zersetzung vieler Kohlenwasserstoffe durch Hitze oder durch den elektrischen Funken; es ist daher im Leuchtgas enthalten.

Acetylen bildet sich auch bei der Elektrolyse der Alkalisalze der Fumar- und Maleïnsäure:



$$C_2H_2\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases} = C_2H_2 + 2\,CO_2 + H_2$$

Reines Acetylen erhält man durch Erhitzen von Aethylendibromid mit überschüssigem weingeistigen Aetzkali; die entweichenden Dämpfe enthalten ausser Acetylen noch Monobromäthylen, C_2H_3Br; man leitet dieselben daher nochmals durch eine heisse concentrirte Lösung von Aetzkali in Weingeist, wodurch das Monobromäthylen ebenfalls in Acetylen verwandelt wird. Ferner entsteht es, wenn man Chloroform mit Natrium erhitzt:



$$2\,CHCl_3 + 3\,Na_2 = C_2H_2 + 6\,NaCl$$

In reichlicher Menge erhält man es auch, wenn man in einem Bunsen'schen Brenner das Gas an der unteren Oeffnung entzündet, wodurch bei der unvollständigen Verbrennung viel Acetylen erzeugt wird.

Das Acetylen ist ein farbloses Gas, welches durchdringend, widrig riecht, in Wasser ziemlich löslich ist und angezündet mit stark leuchtender und russender Flamme verbrennt.

Bringt man es im zerstreuten Tageslichte mit Chlor zusammen, so findet gewöhnlich Explosion statt unter Abscheidung von Kohle; manchmal aber verbindet es sich ruhig mit Chlor zu den Verbindungen $C_2H_2Cl_2$ und $C_2H_2Cl_4$, die beide Flüssigkeiten sind; ebenso giebt es zwei flüssige Bromverbindungen, $C_2H_2Br_2$ und $C_2H_2Br_4$, von denen die letztere identisch mit Bibromäthylendibromid ist. Jod vereinigt sich bei 100⁰ mit Acetylen zu Acetylendijodid, $C_2H_2J_2$, farblose Krystalle, die bei 70⁰ schmelzen. Mit Jodwasserstoff bildet es zwei Verbindungen C_2H_3J und $C_2H_4J_2$, die beide flüssig sind; die letztere Verbindung, die bei 182⁰ siedet, ist isomer mit Aethylendijodid.

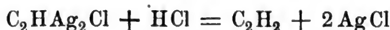
Sehr charakteristisch für Acetylen sind seine Metallderivate. Leitet man Acetylen über geschmolzenes Kalium, so entweicht Wasserstoff und es entstehen die Verbindungen C_2HK und C_2K_2, die beide schwarze Pulver sind und sich mit Wasser heftig zu Acetylen und Aetzkali umsetzen. Eine ähnliche Calciumverbindung entsteht, wenn man eine Legirung von Zink und Calcium heftig mit Kohle glüht; man erhält eine schwarze Masse, die mit Wasser in Berührung Acetylen entwickelt:



$$C_2Ca + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

Leitet man Acetylen durch eine Lösung von Cuprochlorid in Ammoniak, so bildet sich ein dunkelrother Niederschlag von Cuproacetyloxid, $\left.\begin{matrix}C_2HCu_2\\C_2HCu_2\end{matrix}\right\}O$; in einer Lösung von Cuprochlorid in Kaliumchlorid entsteht ein ähnlicher Niederschlag von Cuproacetylchlorid, C_2HCu_2Cl. Mit einer Lösung von Silbernitrat oder Silberchlorid in Ammoniak entstehen weisse Niederschläge von Argentacetyloxid, $\left.\begin{matrix}C_2HAg_2\\C_2HAg_2\end{matrix}\right\}O$, und Argentacetylchlorid, C_2HAg_2Cl.

Diese Kupfer- und Silberverbindungen werden durch Salzsäure unter Entweichen von Acetylen zersetzt und sind daher sehr geeignet um dieses Gas ganz rein zu erhalten:



$$C_2HAg_2Cl + HCl = C_2H_2 + 2AgCl$$

Beim Erhitzen oder Daraufschlagen mit dem Hammer zersetzen sich diese Körper unter Explosion.

Bringt man die Kupferverbindung mit wässerigem Ammoniak und Zink zusammen, so entweicht reines Aethylen, indem

der durch Einwirkung von Zink auf Ammoniak freiwerdende Wasserstoff sich mit dem Acetylen vereinigt.

Acetylen wird von concentrirter Schwefelsäure bei längerem Schütteln damit absorbirt und es entsteht Acetylenschwefelsäure, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\} SO_4$, die ein lösliches Baryumsalz bildet. Destillirt man die Säure mit Wasser, so erhält man eine heftig riechende, leicht flüchtige Flüssigkeit, die wahrscheinlich der dem Allylalkohol homologe Vinylalkohol, $C_2H_3.OH$, ist.

Monobromacetylen, C_2HBr, bildet sich neben Acetylen, wenn man Bromäthylendibromid, $C_2H_3Br.Br_2$, durch eine kochende weingeistige Kalilösung zersetzt. Das Gasgemenge, welches sich entwickelt, hat die Eigenschaft, sich an der Luft von selbst zu entzünden.

Allylen, C_3H_4. Dieses dem Acetylen ähnliche Gas entsteht durch Erhitzen von Monobrompropylen oder Propylendibromid mit weingeistiger Kalilösung. In einer ammoniakalischen Cuprochloridlösung erzeugt es einen zeisiggrünen Niederschlag und leitet man es durch eine Lösung von Silbernitrat in Ammoniak, so entsteht ein weisser Niederschlag von Allylensilber, C_3H_3Ag. Beide Niederschläge sind explosiv und werden durch Säuren unter Freiwerden von Allylen zersetzt.

Wenn man Allylendibromid oder Tribromhydrin mit alkoholischer Kalilösung kocht, so entsteht Propargyläther, $\left.\begin{matrix}C_3H_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\} O$, eine bei 80° siedende Flüssigkeit, welche wie das Allylen selbst die Eigenschaft hat, in ammoniakalischen Kupfer- und Silberlösungen Niederschläge zu erzeugen. Der silberhaltige Aether, $\left.\begin{matrix}C_3H_2Ag\\C_2H_5\end{matrix}\right\} O$, ist ein weisses, dem Allylensilber ähnliches Pulver, welches beim Erhitzen verpufft.

In analoger Weise erhält man aus Monobrombutylen und Monobromamylen und Monobromhexylen die Kohlenwasserstoffe Crotonylen und Valerylen und Hexylen, als durchdringend riechende Flüssigkeiten, welche bei gewöhnlicher

Temperatur flüssig sind und die keine Metallverbindungen bilden.

Diallyl, C_6H_{10}. Dieser mit Hexoylen isomere Kohlenwasserstoff bildet sich durch Einwirkung von Natrium auf Allyljodid. Es ist eine stechend riechende Flüssigkeit, die bei 59⁰ siedet, und die sich mit Brom und Jod zu festen Verbindungen, $C_6H_{10}Br_4$ und $C_6H_{10}J_4$, vereinigt. Ebenso leicht geht es Verbindung mit Stickstofftetroxid ein, wobei das weisse Krystalle bildende Diallylnitrit, $C_6H_{10}(NO_2)_4$, entsteht. Von wässeriger unterchloriger Säure wird es absorbirt unter Bildung von Diallylchlorhydrin, $C_6H_{10}\begin{cases}Cl_2\\(OH)_2\end{cases}$.

Erhitzt man es mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so erhält man die Verbindung $C_6H_{12}J_2$, welche mit Natrium behandelt Hexylen liefert; mit Silberacetat erhitzt bildet sich das dem Hexylenacetat isomere Diallyldiacetat, das durch Aetzkali unter Bildung von $C_6H_{12}\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ zersetzt wird; dieses Pseudohexylglycol siedet gegen 212⁰ und ist leicht in Wasser löslich.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Diallyl leicht gelöst; vermeidet man dabei alle Erwärmung und verdünnt dann mit Wasser, so scheidet sich Pseudohexylenoxid, $C_6H_{12}O$, als eine leichte Flüssigkeit aus, welche bei 95⁰ siedet und durchdringend ätherisch und nach Pfefferminze riecht.

Die kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffe hat man durch Einwirkung von Aetzkali auf die Dibromide der entsprechenden Olefine erhalten; das Rutylen hat man aus Diamylen dargestellt und das ihm isomere Decenylen aus dem Bibromsubstitutionsproducte des Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{22}$.

Erythrit, $C_4H_6(OH)_4$.

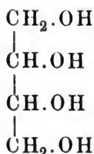
Dieser Körper ist der einzig bis jetzt bekannte Alkohol eines vierwerthigen Radicals. Der Erythrit findet sich im

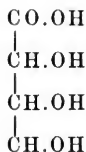
Protococcus vulgaris, einer Algenart, fertig gebildet. In verschiedenen Flechtenarten (*Roccella*) kommt das Erythrin, $C_4H_6(OH)_2(C_8H_7O_4)_2$, vor, welches der Orsellinsäureäther des Erythrit ist und das mit Alkalien erhitzt Erythrit liefert.

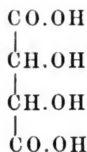
Der Erythrit krystallisirt in grossen, wasserhellen Krystallen, ist leicht in Wasser löslich und hat einen süssen Geschmack. Er schmilzt bei 120° und verflüchtigt sich bei 300° unter theilweiser Zersetzung. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzt, liefert er secundäres Butyljodid.

Bringt man ihn mit abgekühlter rauchender Salpetersäure zusammen und setzt dann Schwefelsäure hinzu, so scheidet sich der Salpetersäureäther dieses Alkohols, der sogenannte Nitroerythrit, $C_4H_6(NO_3)_4$, in farblosen Krystallen aus, die beim Anzünden mit glänzender Flamme verbrennen und durch Stoss oder Schlag heftig explodiren.

Die Constitutionsformel des Erythrits zeigt, dass er durch Oxydation zwei Säuren, eine einbasische und eine zweibasische, liefern muss:







Die erste derselben, die Erythritsäure, entsteht, wenn man Erythrit mit gewöhnlicher Salpetersäure erwärmt; sie bildet eine zerfliessliche, krystallinische Masse; die zweite Formel drückt die Zusammensetzung der Weinsäure aus, die aber bis jetzt nicht aus Erythrit erhalten worden ist.

Verbindungen sechswerthiger Radicale.



Mannit, $C_6H_8(OH)_6$.

Dieser Alkohol des sechswerthigen Radicals Mannyl, C_6H_8, findet sich im Pflanzenreiche ziemlich verbreitet und

kommt in der Sellerie, in vielen Arten von Schwämmen, in Tangarten, im Safte der Lerche und Linde, namentlich aber in verschiedenen Eschenarten vor, wie *Fraxinus Ornus*, deren ausgeschwitzter Saft unter dem Namen Manna in Handel kommt. Man erhält daraus reinen Mannit, indem man mit kochendem Alkohol auszieht und die sich beim Erkalten ausscheidenden Krystalle durch Umkrystallisiren reinigt.

Der Mannit krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln, aus Wasser in klaren, grossen Säulen, löst sich in 5 Theilen kaltem und sehr reichlich in kochendem Wasser auf und schmeckt angenehm süss.

Künstlich erhält man Mannit aus Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$, wenn man auf dessen wässerige Lösung mit Natriumamalgam einwirkt; durch gemässigte Oxydation kann man umgekehrt den Mannit wieder in gährungsfähigen Zucker verwandeln. Mannit bildet sich auch in kleiner Menge bei der Milchsäuregährung und schleimigen Gährung.

Beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure liefert er secundäres Hexyljodid, $C_6H_{13}J$ (vergl. dieses). Beim Erhitzen schmilzt der Mannit und verliert gegen 200° ein Molecül Wasser und geht in Mannitan, $C_6H_8O(OH)_4$, über, eine syrupartige Masse, die durch Wasser wieder nach und nach in Mannit zurückverwandelt wird.

Mannit und Mannitan bilden mit Säuren verschiedenartig zusammengesetzte Aether.

Mannylnitrat oder Nitromannit, $C_6H_8(NO_3)_6$, erhält man durch Auflösen von Mannit in concentrirter Salpetersäure und Zusatz von Schwefelsäure, wodurch die Verbindung sich krystallinisch abscheidet. Der Nitromannit ist in Wasser unlöslich; aus Alkohol krystallisirt er in kleinen, seideglänzenden Nadeln. Beim Erhitzen schmilzt er und verpufft dann, beim Daraufschlagen mit dem Hammer detonirt er heftig. Durch reducirende Körper, wie Schwefelammonium, wird er wieder in Mannit verwandelt.

Mannylschwefelsäure, $C_6H_8\begin{cases}(SO_4H)_3\\(OH)_3\end{cases}$, wird durch Auflösen von Mannit in Schwefelsäure erhalten. Durch Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Baryumcarbonat erhält man das in Wasser lösliche Baryumsalz, aus dem man durch Zusatz der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure eine wässerige

Lösung von Mannylschwefelsäure darstellen kann, die sich leicht in Mannit und Schwefelsäure zersetzt.

Mannitanchlorhydrin, $C_6H_8\begin{cases}Cl_2\\O\\(OH)_2\end{cases}$. Wenn man Mannit mit einem Ueberschusse von concentrirter Salzsäure längere Zeit auf 100° erhitzt, so bildet sich diese Verbindung, welche farblose Krystalle bildet.

Mannitandiacetat, $C_6H_8\begin{cases}(OC_2H_3O)_2\\O\\(OH)_2\end{cases}$, ist eine bitter schmeckende Flüssigkeit, welche durch Erhitzen von Mannit mit Eisessig entsteht. Aehnliche Verbindungen erhält man mit anderen fetten Säuren.

Mannitantetrastearat, $C_6H_8O(C_{18}H_{35}O_2)_4$, bildet sich beim Erhitzen von Mannit und Stearinsäure auf 250°; es ist eine fettartige, in Wasser unlösliche Masse.

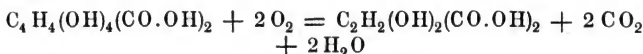
Dulcit oder Melampyrin, $C_6H_8(OH)_6$. Dieser dem Mannit isomere Alkohol kommt im Kraut von *Melampyrum nemorosum*, *Rhinanthus Christa galli* und anderen Pflanzen aus dieser Familie vor und ist reichlich in einer mannaartigen Substanz enthalten, die aus Madagascar unter dem Namen Dulcose kommt, und deren Ursprung noch nicht ermittelt ist. Der Dulcit schmeckt schwach süss und bildet gut ausgebildete monoklinische Krystalle. In Alkohol ist er fast unlöslich und in Wasser weniger löslich als Mannit. Mit Jodwasserstoff giebt er ebenfalls secundäres Hexyljodid.

Quercit oder Eichelzucker, $C_6H_{12}O_5$, kommt in den Eicheln vor; er krystallisirt in farblosen Prismen, schmeckt süss und giebt mit concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt, harzartigen Nitroquercit, der ebenso explosiv ist, wie Nitromannit. Isomer damit und mit Mannitan ist ferner der Pinit, welcher im Harze von *Pinus lambertiana* aus Californien enthalten ist und farblose, warzige Krystalle bildet, die sehr löslich in Wasser sind und süss schmecken.

Mannitsäure, $\left.\begin{matrix}C_6H_6O\\H_6\end{matrix}\right\}O_6 = C_5H_6(OH)_5.CO_2H$, entsteht, wenn man ein feuchtes Gemenge von Mannit und Platinschwarz längere Zeit einer Temperatur von 30° bis 40° aussetzt; hierbei entsteht neben Mannitsäure auch noch eine

eigenthümliche Zuckerart, die Mannitose, $C_6H_{12}O_6$, genannt wird. Die Mannitsäure ist eine gummiartige Masse, die in Wasser leicht löslich ist und deren Salze nicht krystallisiren.

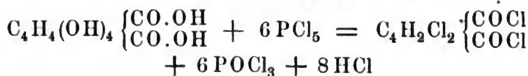
Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8 = C_4H_4(OH)_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$. Diese zweibasische Säure bildet sich bei gemässigter Oxydation des Mannits, des Rohrzuckers und anderer Zuckerarten. Am geeignetsten stellt man sie aus Rohrzucker dar, den man mit seinem dreifachen Gewichte von Salpetersäure (specif. Gewicht 1·3) bis zur beginnenden Reaction erwärmt und dann das Feuer entfernt; man erhält die Flüssigkeit dann längere Zeit auf 50°, verdünnt dann mit dem halben Volum Wasser, neutralisirt mit Kaliumcarbonat und setzt dann überschüssige Essigsäure hinzu. Bei längerem Stehen setzt die Lösung Krystalle von saurem Kaliumsaccharat ab. Aus der Lösung des neutralen Salzes fällt Cadmiumnitrat weisses Cadmiumsaccharat, das durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff die reine Zuckersäure liefert, welche nicht krystallisirbar ist, sondern zu einer amorphen Masse eintrocknet, die an der Luft zerfliesst. Durch Oxydation mit Salpetersäure wird sie in Weinsäure verwandelt:



$$C_4H_4(OH)_4(CO.OH)_2 + 2O_2 = C_2H_2(OH)_2(CO.OH)_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

Schleimsäure, $C_4H_4(OH)_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$, ist mit Zuckersäure isomer und entsteht durch Oxydation mit Salpetersäure aus Dulcit, Milchzucker und verschiedenen Gummiarten. Man stellt sie gewöhnlich aus Milchzucker dar, den man mit dem doppelten Gewicht gewöhnlicher Salpetersäure bis zur eintretenden Reaction erhitzt und dann längere Zeit die Flüssigkeit gelinde erwärmt. Die Schleimsäure ist wenig in kaltem Wasser löslich und kann daher leicht von der sich gleichzeitig bildenden Zuckersäure getrennt werden; sie bildet ein weisses Krystallpulver. Mit Salpetersäure oxydirt liefert sie Traubensäure und Oxalsäure. Durch Jodwasserstoff wird sie zu Adipinsäure, $C_4H_8(CO_2H)_2$, reducirt.

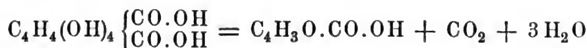
Durch Phosphorpentachlorid wird die Schleimsäure in das krystallinische Chlorid $C_4H_2Cl_2(CO_2Cl)_2$ verwandelt:



$$C_4H_4(OH)_4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 6PCl_5 = C_4H_2Cl_2\begin{cases}COCl\\COCl\end{cases} + 6POCl_3 + 8HCl$$

Wasser zersetzt dieses Chlorid in Salzsäure und Chlormuconsäure, $C_4H_2Cl_2(CO_2H)_2$, die durch Natriumamalgam und Wasser zuerst in die zweibasische Muconsäure, $C_4H_6(CO_2H)_2$, übergeführt wird, welche in grossen Säulen krystallisirt und die durch weitere Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser in Adipinsäure verwandelt wird.

Pyroschleimsäure, $C_5H_4O_3 = C_4H_3O.CO.OH$, entsteht, wenn Schleimsäure der trocknen Destillation unterworfen wird:



$$C_4H_4(OH)_4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} = C_4H_3O.CO.OH + CO_2 + 3\,H_2O$$

Sie ist einbasisch, krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 134° schmelzen, aber schon bei niederer Temperatur sublimiren.

Furfurol oder Pyroschleimsäurealdehyd, $C_4H_3O.COH$, ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die bei 162° siedet und eigenthümlich gewürzhaft riecht. Man erhält es bei der trocknen Destillation des Zuckers, sowie wenn man Kleie, Mehl, Gummi oder Sägespäne mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Wie die meisten Aldehyde, geht es mit den sauren Sulfiten der Alkalimetalle krystallinische Verbindungen ein. Mit Wasser und Silberoxid gekocht, wird es zu Pyroschleimsäure oxydirt. Mischt man es mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali in Alkohol, so erstarrt das Gemisch zu einer festen Masse, die aus dem Kaliumsalz der Pyroschleimsäure und aus Furfurolalkohol besteht:



$$2\,C_4H_3O.COH + KOH = C_4H_3O.CO.OK + C_4H_3O.CH_2OH$$

Der Furfurolalkohol, $C_5H_5O.OH$, ist noch nicht näher untersucht.

Pyrrol und Carbopyrrolamid. Diese Verbindungen entstehen bei der trocknen Destillation des Ammoniumsalzes der Schleimsäure; das Carbopyrrolamid, $C_5H_6ON_2$, ist in dem wässerigen Destillate enthalten und wird daraus durch Abdampfen in glänzenden Krystallblättchen gewonnen. Mit Barytwasser gekocht, zerfällt es in Ammoniak und Carbopyrrolsäure, $C_5H_5O_2N$, die durch Salzsäure aus der Lösung des Baryumsalzes in weissen Flocken abgeschieden wird, welche aus Alkohol in weissen Säulen krystallisirt. Sie sublimirt bei 190° in kleinen, federartigen Krystallen und zerfällt, stär-

ker erhitzt, in Kohlendioxid und Pyrrol, C_4H_5N, das man in reichlicher Menge erhält, wenn man das Ammoniumsalz der Schleimsäure mit Glycerin erhitzt. Das Pyrrol findet sich auch unter den Destillationsproducten der Steinkohlen und Knochen. Es ist ein farbloses Oel, das an der Luft sich bräunt, angenehm ätherisch riecht und bei 133° siedet. Charakteristisch ist es, dass es einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv carminroth färbt. Dies beruht darauf, dass es mit überschüssigen Säuren behandelt, namentlich beim Erwärmen, sich in amorphes Pyrrolroth verwandelt, dessen Zusammensetzung noch nicht sicher ermittelt ist.

Kalium löst sich in Pyrrol unter Gasentwicklung auf, wobei Pyrrolkalium, C_4H_4KN, entsteht, welches mit Aethyljodid Aethylpyrrol, $C_4H_4(C_2H_5)N$, giebt, eine farblose, terpentinartig riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan wie Pyrrol färben.

Die Constitution dieser verschiedenen aus der Schleimsäure sich bildenden Verbindungen ist noch nicht sicher festgestellt; der Zusammenhang zwischen denselben und der Adipinsäure stellt sich dar wie folgt:

Adipinsäure	Schleimsäure	Pyroschleimsäure
$C_4H_8\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$	$C_4H_4(OH)_4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$	$C_4H_3O.CO.OH$
Carbopyrrolamid	Carbopyrrolsäure	Pyrrol
$C_4H_3(NH).CO.NH_2$	$C_4H_3(NH).CO.OH$	C_4H_4NH

Chelidonsäure und Meconsäure.

Chelidonsäure, $C_4H(CO.OH)_3$. Diese dreibasische Säure findet sich neben Aepfelsäure im Kraut von *Chelidonium majus*. Um sie darzustellen, kocht man den ausgepressten Saft auf, filtrirt, säuert mit etwas Salpetersäure an und fällt mit Bleinitrat das krystallinische Bleichelidonat. Die daraus abgeschiedene Säure krystallisirt in farblosen Nadeln und ist wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich. Behandelt man sie mit Brom und Wasser, so entstehen Bromoform und Pentabromaceton, C_3HBr_5O.

Meconsäure, $C_4HO.(CO_2H)_3$, ist mit Morphin und an-

deren Alkaloïden verbunden im Opium enthalten. Zu ihrer Darstellung benutzt man das bei der Gewinnung von Morphin als Nebenproduct erhaltene Calciumsalz, das man mit Salzsäure zersetzt; die ausgeschiedene unreine Säure wird an Ammoniak gebunden, das Ammoniumsalz durch Umkrystallisiren gereinigt und dann die Meconsäure durch Salzsäure abgeschieden. Aus heisser wässeriger Lösung krystallisirt sie in farblosen Schuppen oder Säulen, die 3 Molecüle Krystallwasser enthalten. Sie ist dreibasisch; unter ihren Salzen sind die Silbersalze charakteristisch. Setzt man Silbernitrat zu der wässerigen Lösung der Säure, so entsteht ein weisser Niederschlag von $C_7Ag_2H_2O_7$, der bei längerem Kochen mit Wasser in das gelbe normale Salz $C_7Ag_3HO_7$ übergeht; letztere entsteht auch, wenn man eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure mit Silbernitrat fällt. Die wässerige Lösung der Säure wird von Eisenchlorid tief blutroth gefärbt, gerade wie Lösungen der Sulfocyanate; die durch Meconsäure erzeugte Färbung wird von Goldchlorid nicht zerstört, während die des Ferridsulfocyanats dadurch zum Verschwinden gebracht wird. Salpetersäure oxydirt die Meconsäure zu Oxalsäure. Mit Natriumamalgam und Wasser behandelt, verwandelt sie sich in die amorphe und zerfliessliche Hydromeconsäure, $C_7H_{10}O_7$.

Die Meconsäure zerfällt mit grosser Leichtigkeit in Kohlendioxid und Comensäure, $C_4H_2O.(CO_2H)_2$. Diese Zersetzung tritt ein, wenn man die Säure auf 220° erhitzt oder sie längere Zeit mit Wasser oder besser mit verdünnter Salzsäure kocht. Die Comensäure bildet farblose, in kaltem Wasser kaum, in kochendem ziemlich lösliche Prismen. Ihre Lösung färbt sich mit Eisenchlorid ebenfalls blutroth.

Unterwirft man die Comensäure der trocknen Destillation, so tritt nochmals Kohlendioxid aus und man erhält die einbasische Pyrocomensäure, $C_4H_3O.CO_2H$, welche in grossen durchsichtigen Tafeln krystallisirt, die leicht in Wasser löslich sind und schon unter 100° sublimiren.

Kohlenhydrate.

Die Verbindungen, welche diese Gruppe bilden, enthalten alle sechs Atome Kohlenstoff oder ein Vielfaches dieser Zahl.

nebst Sauerstoff und Wasserstoff, welche in demselben Verhältniss wie im Wasser vorhanden sind. Sie zerfallen in drei Gruppen:

I. Gruppe, $C_{12}H_{22}O_{11}$	II. Gruppe, $C_6H_{12}O_6$	III. Gruppe, $(C_6H_{10}O_5)_x$
+ Rohrzucker oder Saccharose	+ Traubenzucker oder Dextrose	+ Stärkmehl
+ Milchzucker oder Lactose	— Fruchtzucker oder Levulose	+ Glycogen
+ Melitose	— Galactose	+ Dextrin
+ Melizitose	— Sorbin	— Inulin
+ Mycose	— Eucalin	Gummiarten
	~~Inosit~~	Cellulose
		Tunicin

Viele dieser Körper gehören zu den wichtigsten Bestandtheilen der Pflanzen; einige finden sich auch im Thierkörper; die meisten sind als Nahrungsmittel für Menschen und Thiere von hohem Werthe.

Ihre chemischen Beziehungen sind noch wenig erforscht; doch zeigen fast alle das Verhalten mehrwerthiger Alkohole. Unter sich stehen sie im innigen Zusammenhang, was dadurch angezeigt ist, dass, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, die meisten sich in gährungsfähigen Zucker umwandeln. Viele sind optisch activ und ihr Verhalten gegen das polarisirte Licht dient als wichtiges Unterscheidungsmerkmal. Die, welche rechtsdrehend sind, bezeichnet man mit + und die, welche die Ebene des polarisirten Lichtes nach links drehen, mit —.

Erste Gruppe.

Rohrzucker, $C_{11}H_{22}O_{11}$. Der Rohrzucker kommt im Pflanzenreiche sehr verbreitet vor; in kleiner Menge findet er sich in den meisten süssen Früchten und im Nectar der Blüthen und ist daher im Honig enthalten; reichlich findet er sich im Zuckerrohr (*Saccharum officinarum*), in *Sorgho saccharatum*, im Zuckerahorn, in den Runkelrüben und einigen Palmen.

Man stellt ihn fast ausschliesslich aus Zuckerrohr und Runkelrüben dar; kleinere Mengen gewinnt man aus dem Zuckerahorn und aus Sorgho, dem asiatischen Zuckerrohr.

Der ausgepresste Saft wird mit etwas Kalkmilch versetzt, um freie Säuren zu sättigen und Eiweisskörper niederzuschlagen, dann zum Kochen erhitzt und rasch, am besten im luftleeren Raum, verdunstet. Aus dem so erhaltenen Syrup scheidet sich beim Erkalten Rohzucker in kleinen, braungefärbten Krystallen aus. Aus der Mutterlauge erhält man durch weiteres Concentriren eine zweite Krystallisation und zuletzt bleibt ein dicker brauner Syrup, die Melasse, die nicht krystallisirbar ist.

Um den Rohzucker zu raffiniren, löst man ihn in Wasser, setzt etwas Kalk zu, filtrirt und entfärbt die braungefärbte Lösung, indem man sie durch eine hohe Schicht von Knochenkohle laufen lässt. Das farblose Filtrat wird im luftleeren Raume so weit eingedampft, bis sich Krystalle ausscheiden. Die concentrirte Lösung lässt man in Thonformen erkalten, wodurch man den Hutzucker erhält. Um Kandiszucker darzustellen, lässt man eine nicht zu concentrirte Lösung langsam verdunsten.

Der Rohrzucker krystallisirt in monoklinischen Prismen, welche beim Zerschlagen im Dunkeln leuchten. Er löst sich in einem Drittel seines Gewichtes kalten Wassers und ist im siedenden in jedem Verhältniss löslich; in verdünntem Alkohol ist er wenig, in absolutem gar nicht löslich. Bei 160^0 schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer amorphen, glasartigen Masse erstarrt; dieser sogenannte Gerstenzucker wird beim Aufbewahren krystallinisch und undurchsichtig.

Die Eigenschaft des Rohrzuckers, die Ebene des polarisirten Lichtes nach Rechts zu drehen, benutzt man zur quantitativen Bestimmung des Zuckers. Bei einer gleich langen Schicht einer Zuckerlösung ist nämlich der Drehungswinkel genau proportional dem Zuckergehalt. Der gewöhnlich benutzte Saccharimeter von Soleil ist so eingerichtet, dass 100 Theilstriche der daran befindlichen Kreiseintheilung die durch eine Quarzplatte von einem Millimeter Dicke veranlasste Drehung ausdrücken. Genau dieselbe Drehung verursacht eine 20 Centimeter lange Schicht einer Lösung, die in einem Liter 164·71 Gramme Rohrzucker enthält. Will man daher den Zuckergehalt einer Substanz ermitteln, so löst man 164·71 Gramme zu einem Liter auf; die Ablesung giebt dann direct den Procentgehalt von Zucker an.

Kocht man Zucker mit verdünnter Schwefelsäure, so spaltet er sich in gleiche Theile Dextrose und Levulose:



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Diese Spaltung erleidet er auch in wässeriger Lösung in Gegenwart von Hefe; diese Lösung der zwei Zuckerarten wirkt linksdrehend, da das specifische Drehungsvermögen der Levulose viel grösser ist, als das der Dextrose; man bezeichnet daher auch den durch Säuren veränderten Rohrzucker mit dem Namen Invertzucker (*inverto*, ich drehe um).

Wird Zucker aber auf seinen Schmelzpunkt erhitzt, so verliert er Wasser und verwandelt sich in eine braune, amorphe, bitter schmeckende Substanz, die Caramel genannt wird; bei weiterem Erhitzen tritt Schwärzung ein; unter Aufblähen entweichen Kohlenoxid, Kohlendioxid, Sumpfgas u. s. w. und es destillirt eine braune Flüssigkeit, die Essigsäure, Aceton, Aldehyd, Furfurol und andere Körper enthält, und poröse Kohle bleibt als Rückstand. Durch concentrirte Schwefelsäure wird er beim Erwärmen unter reichlicher Entwicklung von Schwefeldioxid und Bildung einer kohlenartigen Masse zersetzt; in einer concentrirten Zuckerlösung wird diese Zersetzung schon in der Kälte durch Schwefelsäure hervorgebracht. Unterwirft man ein Gemenge von Zucker und Kalk der trocknen Destillation, so zerfällt er in Wasser, Kohlendioxid, Aceton und Metaceton, $C_6H_{10}O$, eine farblose Flüssigkeit, die bei 84° siedet und die bei der Oxydation Kohlendioxid, Essigsäure und Propionsäure liefert.

Wird Rohrzucker mit einem grossen Ueberschusse von Essigsäureanhydrid längere Zeit auf 160° erhitzt, so entsteht das Acetat $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$, eine zähe Flüssigkeit.

Mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, wird der Rohrzucker erst zu Zuckersäure oxydirt, die durch weitere Oxydation Weinsäure und Oxalsäure giebt. Ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt ihn in den Salpetersäureäther, $C_{12}H_{18}O_7(NO_3)_4$, der Nitrosaccharose genannt wird, eine amorphe Masse, die durch Stoss explodirt.

Auch mit Basen vereinigt sich der Rohrzucker; seine wässerige Lösung löst Aetzkalk, Baryt, Magnesia und Bleioxid reichlich auf; diese Lösungen schmecken bitter, reagiren stark alkalisch und werden durch Kohlendioxid zersetzt; auch Kupferoxid und Eisenoxid lösen sich in Gegenwart eines Alkali in

einer Zuckerlösung auf; die blaue Kupferlösung zersetzt sich beim Kochen langsam unter Abscheidung von rothem Cuprooxid. Aus Lösungen der edeln Metalle reducirt der Zucker beim Erwärmen die Metalle.

Leitet man Chlor in eine verdünnte Zuckerlösung, so lange dasselbe noch absorbirt wird, und trägt dann feuchtes Silberoxid ein, so entsteht die Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$, die im reinen Zustande ein saurer Syrup ist und mit Calcium und Baryum schön krystallisirende Salze bildet.

Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Der Milchzucker kommt nur in der Milch der Säugethiere vor; man erhält ihn durch Eindampfen der süssen Molken in harten, rhombischen Krystallen, die Krystallwasser enthalten, welches bei 140° entweicht. Es löst sich in 6 Theilen kalten und $2\frac{1}{2}$ Theilen kochenden Wassers und schmeckt nur schwach süss. Durch Hefe wird er nicht direct in Gährung versetzt; bringt man eine Milchzuckerlösung mit einer grösseren Menge von Hefe zusammen, so tritt allmählich Gährung ein. Mit faulem Käse geht er in Milchsäuregährung über; neben Milchsäure bilden sich dabei Mannit und Alkohol; letztere namentlich, wenn man eine verdünnte Lösung anwendet und die sich bildende Milchsäure nicht durch Kreide abstumpft. Die Kalmücken benutzen bekanntlich Stutenmilch zur Bereitung eines berauschenden Getränkes, das Kumis genannt wird.

Verdünnte Säuren verwandeln den Milchzucker in Galactose, $C_6H_{12}O_6$.

Durch Salpetersäure wird er leicht oxydirt; hierbei entstehen zuerst Schleimsäure und Zuckersäure, während Rohrzucker nur Zuckersäure liefert. Mit Basen giebt er ähnliche Verbindungen wie Rohrzucker; eine alkalische Kupferlösung reducirt er schon in der Kälte; aus Silber- und Goldlösungen fällt er die Metalle.

Erhitzt man Milchzucker mit Brom und Wasser auf 100°, so bildet sich ohne Bildung von Bromwasserstoff eine bromhaltige Substanz, die wahrscheinlich die Formel $C_6H_{12}Br_2O_6$ hat, und die durch Silberoxid leicht zersetzt wird, wodurch Lactonsäure, $C_6H_{10}O_6$, entsteht; dieselbe krystallisirt in feinen Nadeln, ist leicht in Wasser löslich und eine einbasische Säure; durch vorsichtige Oxydation wird sie in Schleimsäure verwandelt.

Melitose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$, ist in einer Art von

Manna enthalten, die von verschiedenen australischen Eucalyptusarten ausgeschwitzt wird; sie bildet nadelförmige Krystalle, ist in 9 Theilen kalten Wassers, leicht in siedendem löslich und schmeckt schwach süss. Durch verdünnte Schwefelsäure oder in Berührung mit Hefe zerfällt sie in gährungsfähige Glycose (wahrscheinlich Dextrose) und nicht gährungsfähiges Eucalin, $C_6H_{12}O_6$.

Melizitose oder Lärchenzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, ist in der Manna von Briançon (von *Pinus Larix*) enthalten und bildet kleine glänzende Krystalle, die an der Luft verwittern, sich leicht in Wasser lösen und süss schmecken. Durch verdünnte Schwefelsäure wird sie in Dextrose verwandelt.

Mycose oder Trehalose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$, kommt im Mutterkorn und verschiedenen Pilzen vor und bildet den Hauptbestandtheil der sogenannten Trehala, einer Art Manna, die in Syrien gesammelt wird und das Product eines auf *Echinopsarten* lebenden Insectes ist. Sie krystallisirt in glänzenden rhombischen Octaëdern und schmeckt sehr süss; sie ist leicht in Wasser und siedendem Alkohol löslich. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht sie in Dextrose über.

Zweite Gruppe. Glycosen.

Dextrose oder Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$. Der Traubenzucker ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet; er findet sich in den meisten süssen Früchten und im Honig, gewöhnlich mit gleichviel Levulose (also als Invertzucker) und ist gewöhnlich von Rohrzucker begleitet. In geringer Menge tritt er als normaler Bestandtheil thierischer Flüssigkeiten, wie Blut, Eigelb, Harn u. s. w. auf. In grosser Menge (bis zu 10 Proc.) tritt er im Harn bei der Harnruhr auf. Die meisten Kohlenhydrate gehen beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Dextrose oder in Invertzucker über. Im Grossen stellt man ihn aus Stärkmehl dar, das nur Dextrose liefert. Man kocht dasselbe mit sehr verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden lang, sättigt dann mit Kreide, filtrirt und dampft zu Krystallisation ab. Auch aus Honig lässt sich leicht reine Dextrose darstellen, indem man durch kalten Alkohol die leichter lösliche Levulose auszieht und den Rückstand aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Der Traubenzucker krystallisirt aus Wasser in blumenkohlähnlichen Massen mit einem Molecül Krystallwasser, aus Alkohol in warzenartig gruppirten Nadeln, die wasserfrei sind. Er löst sich in seinem gleichen Gewicht Wasser und schmeckt weniger süss als Rohrzucker.

Die Dextrose fällt aus Silbersalzen metallisches Silber; ist die Lösung durch Ammoniak alkalisch gemacht, so scheidet sich das Metall als Spiegelfläche an den Gefässwänden ab. Aus einer alkalischen Kupferlösung fällt er beim Erhitzen Cuproxid. Diese Eigenschaft benutzt man zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers. Man bereitet sich eine Normallösung (Fehling'sche Lösung) aus 34·64 Grm. krystallisirtem Kupfervitriol, 200 Grm. Seignettesalz, 600 bis 700 CC. Natronlauge von 1·2 specif. Gewicht und soviel Wasser, dass das Ganze ein Liter beträgt. Da ein Molecül Traubenzucker fünf Molecüle Kupfervitriol vollständig reducirt, so entspricht jeder Cubikcentimeter der Lösung 0·005 Grm. Traubenzucker. Um eine solche Bestimmung auszuführen, bringt man 10 CC. der Kupferlösung in eine Schale, verdünnt mit Wasser und tropft in die siedende Lösung aus einer Bürette die zu prüfende Zuckerlösung ein, bis die blaue Farbe vollständig verschwunden ist.

Beim Erhitzen schmilzt die Dextrose und verliert bei 170° Wasser und geht in farbloses Glycosan, $C_6H_{10}O_5$, über, das kaum süss schmeckt und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wieder in Dextrose übergeht. Beim stärkeren Erhitzen giebt die Dextrose dieselben Producte wie Rohrzucker.

In concentrirter Schwefelsäure löst er sich ohne Schwärzung auf, indem Dextroseschwefelsäure entsteht, die ein lösliches Barytsalz bildet.

Durch Salpetersäure wird die Dextrose zu Zuckersäure oxydirt.

Behandelt man sie mit Chlor und dann mit feuchtem Silberoxid, so entsteht Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$ (vergleiche Rohrzucker).

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dextrose entstehen das Diacetat, $C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$, eine farblose, bitter schmeckende Masse und das in Wasser weniger lösliche Triacetat, $C_6H_9(C_2H_3O)_3O_6$.

Die Verbindungen der Dextrose mit Basen zersetzen sich leicht unter Bräunung. Lässt man eine mit Kalk gesättigte Traubenzuckerlösung längere Zeit stehen, so wird sie neutral,

indem sich das Calciumsalz der Glucinsäure, $C_{12}H_{18}O_9$, bildet; diese Säure ist eine zerfliessliche amorphe Masse, die sauer schmeckt.

Mit Kochsalz verbindet sich der Traubenzucker zu mehreren krystallisirten Verbindungen. Am leichtesten bildet sich $2\,C_6H_{12}O_6 + NaCl + H_2O$, die beim Verdampfen der Lösung in grossen wohlausgebildeten Krystallen anschiesst.

In nicht zu concentrirter wässeriger Lösung mit Hefe zusammengebracht, geht der Traubenzucker schnell in Gährung über und zerfällt dabei zum grössten Theile in Alkohol und Kohlendioxid.

Bringt man Natriumamalgam zu einer wässerigen Lösung von Dextrose (oder auch Invertzucker), so ensteht Mannit.

Diese Reaction, so wie die reducirenden Eigenschaften der Dextrose beweisen, dass diese Verbindung der erste Aldehyd des Mannit ist. Durch weitere Oxydation geht sie zuerst in die einbasische Gluconsäure und dann in die zweibasische Zuckersäure über, der Zusammenhang zwischen diesen Körpern ergiebt sich aus folgenden Formeln.

Mannit	Dextrose	Gluconsäure	Zuckersäure
$CH_2.OH$	$CH_2.OH$	$CH_2.OH$	$CO.OH$
|	|	|	|
$CH.OH$	$CH.OH$	$CH.OH$	$CH.OH$
|	|	|	|
$CH.OH$	$CH.OH$	$CH.OH$	$CH.OH$
|	|	|	|
$CH.OH$	$CH.OH$	$CH.OH$	$CH.OH$
|	|	|	|
$CH.OH$	$CH.OH$	$CH.OH$	$CH.OH$
|	|	|	|
$CH_2.OH$	COH	$CO.OH$	$CO.OH$

Levulose, $C_6H_{12}O_6$. Der linksdrehende Fruchtzucker findet sich im Honig und dem Safte vieler reifer Früchte neben Dextrose; gewöhnlich sind beide in gleichen Gewichtstheilen vorhanden, indem sie aus ursprünglich gebildetem Rohrzucker entstehen, der wahrscheinlich durch ein in den Früchten enthaltenes Ferment in Invertzucker übergeführt wird.

Zur Darstellung der Levulose dient am besten der mit Säuren behandelte Rohrzucker, dessen Lösung man mit gelöschtem Kalk zusammenreibt; die anfangs flüssige Masse wird nach einiger Zeit breiartig; durch starkes Auspressen entfernt man die flüssige Kalkverbindung der Dextrose. Der trockne

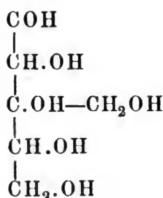
Rückstand, der aus Levulose-Kalk besteht, wird durch eine Oxalsäurelösung zerlegt und die filtrirte Lösung durch Verdampfen concentrirt.

Die Levulose bildet einen farblosen Syrup, der nicht krystallisirbar ist. Sie ist leichter löslich in Wasser und Weingeist, als Dextrose und schmeckt daher süsser. Sie reducirt alkalische Kupferlösungen wie Traubenzucker und wird wie dieser durch Hefe direct in Gährung versetzt, gährt aber langsamer wie der Traubenzucker.

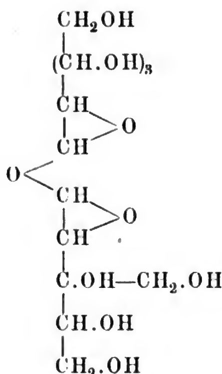
Durch Erhitzen verliert die Levulose ein Molecül Wasser und geht in Levulosan, $C_6H_{10}O_5$, über, eine amorphe Masse, die, mit Wasser gekocht, sich wieder damit zu Levulose verbindet.

Leitet man Chlor in ihre verdünnte Lösung bis zur Sättigung und trägt dann feuchtes Silberoxid ein, so entsteht keine Gluconsäure, sondern Glycolsäure.

Hieraus geht hervor, dass die Levulose eine von der Dextrose verschiedene Constitution besitzen muss; dieselbe, die ebenfalls ein Aldehyd ist, hat wahrscheinlich folgende Constitution, aus der sich wenigstens das Zerfallen in Glycolsäure einfach ergiebt:



Dem Rohrzucker als Aether käme dann folgende Constitutionsformel zu:



Diese Formel zeigt, dass derselbe, wie aus der Einwirkung von Essigsäureanhydrid (siehe oben) hervorgeht, acht Hydroxyle enthält und keine Aldehydgruppe; weshalb er erst reducirend wirkt, wenn er durch Wasseraufnahme in Dextrose und Levulose zerfällt.

Galactose, $C_6H_{12}O_6$, bildet sich (wahrscheinlich neben Dextrose) durch Kochen von Milchzucker mit sehr verdünnter Schwefelsäure. Sie krystallisirt in mikroskopischen, zu Warzen verwachsenen Prismen, ist leicht in Wasser löslich und die Lösung lenkt die Polarisationsebene stärker ab als Traubenzucker.

Sie geht mit Hefe direct in Gährung über; gegen alkalische Kupferlösung verhält sie sich wie Dextrose, von der sie sich besonders dadurch unterscheidet, dass sie mit Kochsalz keine Verbindung eingeht und mit Salpetersäure oxydirt Schleimsäure liefert und zwar zweimal soviel als Milchzucker.

Die direct gährungsfähigen Zuckerarten, von welchen, ausser den hier beschriebenen drei, man noch einige ähnliche, aber noch nicht genauer untersuchte kennt, bezeichnet man gemeinschaftlich als Glycosen.

Sorbin, $C_6H_{12}O_6$, ist im Safte der Vogelbeeren enthalten; es bildet grosse farblose Krystalle und schmeckt sehr süss. Durch Hefe wird es nicht in Alkoholgährung versetzt und von verdünnter Schwefelsäure nicht in Glycose verwandelt. Durch Einwirkung von Chlor und Silberoxid wird das Sorbin, wie die Levulose, zu Glycolsäure oxydirt.

Inosit, $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$, findet sich im Herz, Lunge, Leber, Nieren u. s. w., sowie in den grünen Bohnen und anderen unreifen Früchten der Schmetterlingsblüthler und auch in anderen Pflanzen. Der Inosit bildet grosse rhombische Krystalle, die an der Luft verwittern, schmeckt süss, ist mit Hefe nicht gährungsfähig und reducirt nicht die alkalische Kupferlösung. Durch verdünnte Salpetersäure wird er zu Oxalsäure oxydirt; concentrirte Säure verwandelt ihn in sogenannten Nitroinosit, $C_6H_6(NO_3)_6$, farblose Krystalle, die durch Stoss detoniren.

Eucalin, $C_6H_{12}O_6$. Dieses Spaltungsproduct der Melitose (siehe dasselbe) ist ein schwach süss schmeckender Syrup, der durch Säuren nicht in die Glycose verwandelt wird. Es reducirt weder Kupferlösung, noch ist es gährungsfähig.

Dritte Gruppe, $(C_6H_{10}O_5)_x$.

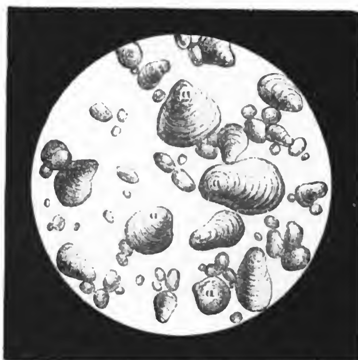
Stärkmehl, Amylum.

Diese im Pflanzenreiche ganz allgemein verbreitete Substanz findet sich in grösserer Menge in den Samen der Getreidearten und den Hülsenfrüchten und anderen Samen, in vielen Wurzeln und Knollen, wie den Kartoffeln, im Stamm verschiedener Palmen u. s. w. Das Stärkmehl ist ein weisses Pulver, das unter dem Mikroskop aus kleinen rundlichen oder länglichen Körnchen bestehend erscheint, welche eine organisirte Structur besitzen. Die Grösse und Gestalt dieser Körner ist bei verschiedenen Stärkmehlarten sehr verschieden (Fig. 11 und 12 a. f. S.).

Die Stärke ist in kaltem Wasser, in Alkohol und in Aether

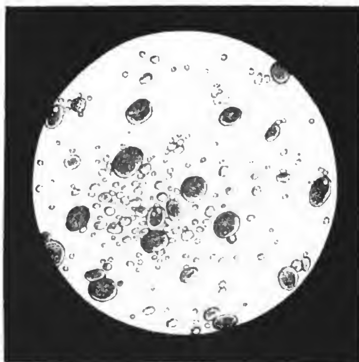
unlöslich; mit Wasser über 60° erhitzt, quillt sie auf, indem die Körnchen platzen, und es entsteht eine dicke, schleimige Masse von Stärkekleister. Kocht man den Kleister längere Zeit mit viel Wasser, so werden die einzelnen Theilchen der Stärke so fein vertheilt, dass sie durch ein Filter gehen, und durch fortgesetztes Kochen werden sie vollkommen löslich. Aus der so erhaltenen klaren Lösung fällt Alkohol ein weisses, amorphes, in Wasser lösliches Pulver (lösliche Stärke), das unlösliche sowohl wie das lösliche Stärkmehl vereinigt sich mit Jod zu einer tiefblauen Verbindung, die beim Erhitzen mit Wasser farblos, beim Erkalten aber wieder blau wird. Brom färbt Stärkmehl orangeroth.

Fig. 11.



Kartoffelstärke.

Fig. 12.



Weizenstärke.

Eine warme Stärkelösung wird durch Kalk und Barytwasser und basisches Bleiacetat gefällt, indem unlösliche Verbindungen der Oxide mit Stärkmehl entstehen.

Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird Stärkmehl gelöst, indem Stärkmehlschwefelsäure entsteht. Höchst concentrirte Salpetersäure führt es ohne Gasentwicklung in Salpetersäure-Stärkmehl oder Xyloïdin, $C_{12}H_9(NO_3)O_9$, über, welches aus der Lösung durch Wasser als weisses Pulver

gefällt wird, das im trocknen Zustand beim Erhitzen verpufft und durch Stoss detonirt.

Wird Stärkmehl über 150° erhitzt, so verwandelt es sich in in Wasser lösliches Dextrin. Dieselbe Umwandlung erleidet es, wenn man es mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure befeuchtet auf 110° erhitzt, oder wenn man zu auf 70° erwärmtem Stärkekleister einen Malzaufguss setzt oder es mit verdünnter Schwefelsäure kocht; der so gebildete Dextrin geht bei weiterer Einwirkung des Malzaufgusses oder der Säure durch Aufnahme von Wasser in Dextrose über. Die Wirkung des Malzes beruht auf einer eigenthümlichen, bei der Keimung sich bildenden stickstoffhaltigen Substanz, welche Diastase genannt wird, und von der sehr kleine Mengen eine grosse Quantität Stärkmehl in Dextrin und Zucker umwandeln. Durch Kochen verliert der Malzaufguss seine Wirkung.

Dextrin ist eine amorphe, gummiartige Masse, welche in Wasser leicht löslich ist; es kommt in kleiner Menge im Pflanzenreiche und auch im Muskelfleisch vor. Im Grossen stellt man es durch Erhitzen von Stärkmehl auf 150° bis 200° dar und verwendet es wie das arabische Gummi.

Mit verdünnter Säure gekocht oder mit Malzaufguss in Berührung geht es in Dextrose über.

Gummi.

Unter diesem Namen fasst man eine Anzahl im Pflanzenreiche sehr verbreiteter Körper zusammen, welche alle amorph, in Wasser mehr oder weniger löslich und in Weingeist unlöslich sind und die mit verdünnten Säuren gekocht in gährungsfähigen Zucker verwandelt werden.

Das arabische und das Senegalgummi lösen sich leicht in Wasser zu einer dicken, schleimigen Flüssigkeit auf; dieselben bestehen aus den Kalium- und Calciumverbindungen des Arabins, das man rein erhält, wenn man die mit Salzsäure versetzte Lösung mit Weingeist fällt. Man erhält es so als weisse, amorphe, geschmacklose Masse, die bei 100° getrocknet glasartig ist und die Formel $C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O$ hat; bei 150° entweicht das darin enthaltene Wasser. Durch Salpetersäure wird es zu Schleimsäure und Zuckersäure oxydirt.

Kirsch- und Pflaumengummi, sowie Gummi-Traganth quellen in Wasser zu einem Schleim auf, ohne sich zu lösen; denselben ähnliche Körper, die man als Pflanzenschleim bezeichnet, finden sich in sehr vielen Pflanzen, wie in den Quittenkernen, den Orchisknollen (Salep), Leinsamen, Eibischwurzel u. s. w.

Inulin ist in den Wurzeln vieler Pflanzen, namentlich aus der Familie der Compositeen enthalten, wie *Inula Helenium*, *Helianthus tuberosus* u. s. w. Es ist ein feines weisses Pulver, welches in kaltem Wasser wenig löslich ist, in heissem sich zu einer schleimigen Flüssigkeit löst, aus der es sich beim Erkalten wieder pulverig ausscheidet. Mit verdünnter Säure gekocht geht es in Levulose über. Mit Jod giebt es keine blaue Färbung.

Glycogen oder thierisches Stärkmehl ist ein weisses, amorphes Pulver, das in der Leber, im Eidotter und in Mollusken enthalten ist. Es ist in kaltem Wasser löslich, färbt sich mit Jod braun und verwandelt sich leicht durch Aufnahme von Wasser in Dextrose.

Cellulose.

Die Cellulose bildet das feste Gerüste des Pflanzenkörpers. Rein erhält man dieselbe am besten dadurch, dass man Baumwolle oder Leinenfaser mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie verdünnte Kalilauge, Säuren, Aether u. s. w., behandelt, wodurch anhängende Beimischungen entfernt werden. Die reine Cellulose ist ein weisser Körper, der die Structur des Pflanzenkörpers zeigt, aus dem er dargestellt wurde; sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löst sich aber leicht in einer Auflösung von Kupferoxid in Ammoniak; Säuren fällen sie daraus als weisse, amorphe Masse. Concentrirte Schwefelsäure löst die Cellulose auf; Wasser fällt aus dieser Lösung weisse Flocken, die durch Jod, gerade wie Stärkmehl, blau gefärbt werden; bei längerer Einwirkung entsteht ein dem Dextrin ähnlicher Körper, und kocht man die saure Lösung mit Wasser, so bildet sich Glycose. Taucht man ungeleimtes Papier einige Secunden lang in ein kaltes Gemisch von zwei Raum-

theilen Schwefelsäure, so erhält man das sogenannte Pergamentpapier.

Durch ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure wird die Cellulose ohne Formveränderung in einen Salpetersäureäther verwandelt. Die Eigenschaften des so erhaltenen Productes sind je nach der Darstellung verschieden.

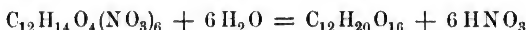
Die Schiessbaumwolle, $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$, stellt man dar, indem man Baumwolle zuerst in kochende, verdünnte Pottaschelösung eintaucht, dann auswäscht, trocknet und sie dann in ein kaltes Gemisch von einem Theil concentrirter Salpetersäure und drei Theilen concentrirter Schwefelsäure bringt, sie einige Minuten darin lässt, dann auspresst und wieder mit einem frischen Säuregemisch 48 Stunden in Berührung lässt. Man wäscht sie sodann längere Zeit mit fliessendem Wasser und zuletzt mit heisser Pottaschelösung; die so dargestellte Schiessbaumwolle verändert sich weder beim Aufbewahren, noch durch Feuchtigkeit, so dass sie unter Wasser aufbewahrt und zum Gebrauch wieder getrocknet werden kann.

Die Schiessbaumwolle ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Sie entzündet sich schon bei 150^0; an der Luft verbrennt sie heftig, aber ohne Explosion; wird sie aber unter Druck entzündet oder durch Detonation, so zersetzt sie sich mit heftiger Explosion, deren Wirkung der einer fünffachen Menge von Schiesspulver gleichkommt. Die Verbrennungsproducte bestehen hauptsächlich aus Stickstoff, Kohlenoxid, Kohlendioxid und Wasser.

Ein von der gewöhnlichen Schiessbaumwolle verschiedenes Präparat bildet sich, wenn man Baumwolle in ein noch warmes Gemisch von zwei Theilen trocknen Salpeter und drei Theilen Schwefelsäure eintaucht und damit 24 Stunden lang in Berührung lässt. Man erhält so die lösliche Schiessbaumwolle oder Collodiumwolle, welche weniger explosiv ist und sich leicht in einem Gemisch von Aether mit etwas absolutem Alkohol zu einer klaren Flüssigkeit (Collodium) auflöst. Beim Verdunsten des Aethers bleibt die Verbindung als durchsichtige, biegsame, wasserdichte Haut zurück. Das Collodium wird in der Photographie gebraucht, um Glasplatten mit einer durchsichtigen Schicht, die Silbersalze enthält, zu überziehen.

Die Zusammensetzung der löslichen Schiesswolle ist nicht sicher bekannt; sie enthält weniger NO_3 als die unlösliche;

beide Verbindungen werden durch Behandlung mit Ferrochloridlösung oder andere reducirende Substanzen wieder in gewöhnliche Baumwolle verwandelt:



$$C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6 + 6\,H_2O = C_{12}H_{20}O_{16} + 6\,HNO_3$$

Die Zersetzung ist dieselbe wie bei anderen Salpetersäureäthern; die Gruppe NO_3 wird wieder durch Hydroxyl ersetzt; aber die freiwerdende Salpetersäure oxydirt zugleich das Ferrosalz und es entweicht Stickoxid.

Gerade wie Baumwolle, so werden auch Papier, Sägespäne, Flachs u. s. w. durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure in explodirende Verbindungen verwandelt.

In den verholzten Theilen der Pflanzen ist die Cellulose, wie es scheint, nicht im freien Zustande vorhanden, sondern mit anderen Körpern verbunden. Genauer untersucht ist das Tannenholz (von *Pinus abies*). Das fein geraspelte und mit sehr verdünnter, kochender Essigsäure, heissem Wasser, Alkohol und Aether ausgezogene Holz hat eine gelbweisse Farbe; Kupferoxidammoniak lösen daraus nur Spuren von Cellulose auf. Die Analyse ergab für dasselbe die Formel $C_{30}H_{46}O_{21}$. Kocht man es mit Salzsäure, so bildet sich Traubenzucker und es bleibt ein unlöslicher Rückstand, der Lignose, $C_{18}H_{26}O_{11}$, genannt wird:

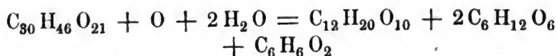


$$C_{30}H_{46}O_{21} + 2\,H_2O = C_{18}H_{26}O_{11} + 2\,C_6H_{12}O_6$$

Die Lignose ist ebenfalls in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Kupferoxidammoniak unlöslich.

Wie die Lignose mit sehr verdünnter Salpetersäure gekocht, so entsteht Cellulose, neben anderen noch nicht näher untersuchten Körpern, welche der aromatischen Reihe anzugehören scheinen, da man durch Schmelzen der Lignose mit Aetzkali Brenzcatechin, $C_6H_6O_2$, erhält.

Das Tannenholz kann hiernach als eine Art Aether der Cellulose betrachtet werden, welcher neben der Cellulosegruppe eine zuckerbildende Gruppe und eine der aromatischen Reihe angehörige Gruppe enthält:



$$C_{30}H_{46}O_{21} + O + 2\,H_2O = C_{12}H_{20}O_{10} + 2\,C_6H_{12}O_6 + C_6H_6O_2$$

Eine Untersuchung der in den Birnen enthaltenen steinartigen Concretionen ergab, dass dieselben die Zusammen-

setzung $C_{24}H_{36}O_{16}$ haben. Diese als Glycodrupose bezeichnete Substanz giebt mit Salzsäure gekocht neben Traubenzucker einen unlöslichen Rückstand, der Drupose, $C_{12}H_{20}O_8$, genannt wird. Kocht man denselben mit verdünnter Salpetersäure, so entsteht ebenfalls in Kupferoxidammoniak lösliche Cellulose. Mit Aetzkali geschmolzen liefert die Drupose Brenzcatechin; die Constitution der Glycodrupose ist demnach sehr ähnlich der der Glycolignose.

Tunicin. Mit diesem Namen bezeichnet man eine der Cellulose sehr ähnliche und damit isomere Substanz, welche in den Säcken der Seescheiden (Ascidien) enthalten ist. Wenn man die äusseren Hüllen dieser Thiere mit verdünnten Säuren, Alkalien, Alkohol und Aether auszieht, so bleibt das Tunicin als eine zarte, weisse Masse zurück, die in Kupferoxidammoniak wenig löslich ist und die mit Schwefelsäure behandelt und dann mit Wasser gekocht in gährungsfähigen Zucker verwandelt wird.

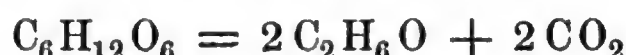
Gährung.

Verschiedene Zuckerarten und andere Körper erleiden unter bestimmten Umständen eigenthümliche chemische Zersetzungen, die man als Gährung bezeichnet. Die Gährung wird hervorgerufen durch die Gegenwart eines anderen im Zustande der Zersetzung begriffenen Körpers, den man Gährungsmittel oder Ferment nennt und der den Anstoss zur Zersetzung des gährungsfähigen Körpers giebt, ohne an dessen Umsetzung selbst Theil zu nehmen. Je nach der Natur des gährenden Körpers sowohl als auch der Natur des Fermentes nach sind die Gährungsproducte verschieden, und eine jede Gährung verlangt eine bestimmte Temperatur. Fast immer treten bei der Gährung organische Wesen, mikroskopische Pflänzchen oder Infusorien auf; ob solche die wirklichen Gährungserzeuger sind, wie man angenommen hat, ist zweifelhaft; jedenfalls giebt es Arten von Gährung, bei denen keine pflanzlichen oder thierischen Gebilde auftreten.

In vielen Fällen tritt Gährung ein ohne dass ein Ferment zugesetzt wird; so kommt Most von selbst in Gährung, weil darin gewisse stickstoffhaltige Körper enthalten sind, die für

sich leicht in Zersetzung oder Fäulniss übergehen und dadurch zu Fermenten werden.

Alkoholgährung. Eine verdünnte Lösung der oben erwähnten gährungsfähigen Zuckerarten geht in geistige Gährung über, wenn man derselben Hefe oder in Zersetzung begriffene Eiweisskörper zusetzt. Rohrzucker wird dabei unter dem Einflusse des Fermentes in Invertzucker verwandelt. Bedingungen zu Gährung sind eine nicht unter 0^0 und nicht über 35^0 liegende Temperatur (am raschesten bei 25^0 bis 30^0), und die Abwesenheit von grösserer Mengen freier Säuren oder Alkalien; am besten geht die Gährung voran, wenn die Flüssigkeit ganz schwach sauer reagirt. Durch die geistige Gährung zerfällt der Zucker in Alkohol und Kohlendioxid:



$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2$$

Die Hefe, die sich im Traubensafte und anderen Fruchtsäften, sowie im Malzauszug aus Eiweisskörpern bildet, ist ein pflanzliches Gebilde (*Mycoderma cerevisiae*), das aus kleinen ovalen Bläschen besteht, die höchstens eine Länge von 0·01 Millimeter haben und welche sich durch Knospung fortpflanzen und die, wenn sie ihre Ausbildung erlangt haben, sehr rasch in Zersetzung übergehen; lässt man Hefe mit Wasser an der Luft stehen, so tritt rasch Fäulniss ein.

Nicht aller Zucker wird bei der Gährung in Weingeist verwandelt; gegen 2·5 Proc. gehen in Glycerin und 0·6 bis 0·7 Proc. in Bernsteinsäure über.

Milchsäuregährung. Diese Art von Gährung tritt ein, wenn verdünnte Lösungen von Rohrzucker, Milchzucker, Glycose oder Gummi mit faulem Käse zusammen einer Temperatur von 25^0 bis 35^0 ausgesetzt werden:



$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_3H_6O_3$$

Dabei entsteht ebenfalls ein aus kleinen Bläschen bestehendes organisches Gebilde. Da freie Säure die Gährung verhindert, so muss man die Flüssigkeit neutral halten und setzt deshalb Kreide zu.

Buttersäuregährung. Lässt man das bei der Milchsäuregährung erhaltene Calciumlactat in der Flüssigkeit längere Zeit bei einer Temperatur über 36^0 stehen, so tritt weitere Zersetzung ein, es entwickelt sich Wasserstoff und das Calciumsalz geht in Lösung über, indem Calciumbutyrat ent-

steht. Dabei tritt ein mikroskopisches, mit freiwilliger Bewegung begabtes organisches Gebilde in der Flüssigkeit auf, das cylindrische Stäbchen von ungefähr 0·02 Millimeter Länge bildet.

Schleimige Gährung. Unter gewissen nicht genauer bekannten Bedingungen geht Traubenzucker in die sogenannte schleimige Gährung über, wobei Milchsäure, eine Gummiart und Mannit entstehen; das Ferment besteht aus kettenförmig gereihten Bläschen, die einen Durchmesser von 0·001 Millimeter haben.

Andere Arten von Gährung werden später bei den Glycosiden erwähnt werden.

KOHLENSTOFFREICHERE

VERBINDUNGEN.

Terpene und Campherarten.

Diese Gruppe besteht aus einer grossen Anzahl verwandter Substanzen, welche alle zehn Atome Kohlenstoff im Molecül enthalten. Die Terpene sind Kohlenwasserstoffe, denen die gemeinsame Formel $C_{10}H_{16}$ zukommt und die in ihrem chemischen Verhalten grosse Uebereinstimmung zeigen, sich aber von einander durch ihre physikalischen Eigenschaften, wie im Siedepunkt, specifischem Gewicht u. s. w., unterscheiden, und namentlich bemerkenswerthe Unterschiede in ihrem optischen Verhalten zeigen; die meisten drehen die Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahls, einige nach rechts, andere nach links mehr oder weniger stark. Auch im Geruch finden grosse Verschiedenheiten statt.

Woraufdie physikalischen Isomerien beruhen ist noch bis jetzt nicht ermittelt.

Viele Terpene finden sich fertig gebildet in den sogenannten ätherischen Oelen, die man bei der Destillation vieler Pflanzen oder Pflanzentheile mit Wasser erhält und die den Geruch der Pflanzen bedingen.

Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$.

Alle Pflanzen aus der Familie der Nadelhölzer sind reich an Harzen und flüchtigen Kohlenwasserstoffen; ein Gemisch derselben ist der aus den Rinden dieser Bäume ausfliessende Harzsaft, der Terpentin genannt wird. Wird derselbe mit Wasser destillirt, so verflüchtigt sich der Kohlenwasserstoff und das Harz bleibt zurück.

Das Terpentinöl, welches aus Pinus- und Abiesarten erhalten wird, ist eine farblose Flüssigkeit, die eigenthümlich riecht, bei 160° siedet und das specif. Gewicht 0·89 hat. In Wasser ist es fast unlöslich, leicht in starkem Alkohol und Essigsäure, und mit Aether und absolutem Alkohol ist es in jedem Verhältniss mischbar. Es löst Schwefel, Phosphor, Harze und viele andere in Wasser nicht lösliche Körper auf. Es absorbirt Sauerstoff aus der Luft, verwandelt einen Theil desselben in Ozon und verharzt sich dabei.

Die verschiedenen Sorten Terpentinöl zeigen ein verschiedenes Verhalten gegen das polarisirte Licht. So lenken das französische Terpentinöl (von *Pinus maritima*), das venetianische (von *Pinus Larix*) und das von *Abies pectinata* die Polarisationsebene nach links, das englische (von *Pinus australis*) aber nach rechts ab.

Durch wiederholte Destillation sowie unter dem Einfluss von Säuren u. s. w. verwandeln sich diese verschiedenen Sorten in neue optische Varietäten; auch scheint das in den Bäumen enthaltene Oel verschieden zu sein, von dem durch Destillation gewonnenen. Destillirt man die jungen Zweige mit Wasser, so erhält man ein wohlriechendes Oel, das über Aetzkali destillirt den Geruch des gewöhnlichen Terpentinöles annimmt.

Wenn Terpentinöl längere Zeit mit verdünnten Säuren in Berührung bleibt, so verbindet es sich damit zu festem geruchlosen, schön krystallisirenden Terpin oder Terpentinölhydrat, $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$. Diese Verbindung erhält man am leichtesten, wenn man acht Theile Terpentinöl mit zwei Theilen schwacher Salpetersäure und einem Theile Weingeist mischt und unter häufigem Schütteln dem Sonnenlichte aussetzt. Das Terpin schmilzt unter 100°, wobei es sein Krystallwasser verliert; bei höherer Temperatur sublimirt es. In kaltem Wasser

ist es wenig löslich, leichter in kochendem, sowie in Weingeist. Setzt man eine Spur Säure zu seiner wässerigen Lösung und kocht, so verwandelt es sich in Terpinol, $C_{20}H_{34}O$, eine ölige Flüssigkeit, die hyacinthenähnlich riecht und bei 168° siedet.

Leitet man Chlorwasserstoff in Terpentinöl, so erwärmt sich die Flüssigkeit und es scheiden sich nach dem Erkalten Krystalle ab von Chlorwasserstoff-Terpentinöl (künstlicher Campher), $C_{10}H_{17}Cl$, das aus kochendem Weingeist in farblosen glänzenden Nadeln, die stark nach Campher riechen, auskrystallisirt. Es schmilzt bei 115° und siedet bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung. Neben dieser Verbindung bildet sich bei seiner Darstellung eine isomere flüssige Verbindung, welche durch Kochen mit Salpetersäure zerstört wird, während das feste nicht angegriffen wird.

Leitet man den Dampf der festen Verbindung über auf 200° erhitzten Kalk, so spaltet sich Chlorwasserstoff ab und es destillirt Camphilen, $C_{10}H_{16}$, das sich vom Terpentinöl nur dadurch unterscheidet, dass es nicht optisch activ ist. Aehnlich verhält sich die flüssige Verbindung, die das optisch inactive Terebilen giebt.

Zweifach Chlorwasserstoff-Terpentinöl, $C_{10}H_{18}Cl_2$, entsteht durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Terpin und Terpinol, sowie wenn man Terpentinöl mit rauchender Salzsäure mehrere Monate lang stehen lässt; es ist fest und krystallinisch. Mit Aetzkalk destillirt erhält man ein nach Rosmarin riechendes Oel, das isomer mit Terpentinöl ist.

Diese verschiedenen aus Terpentinöl erhaltenen isomeren Kohlenwasserstoffe lassen sich wieder an Salzsäure binden und durch Einwirkung von Aetzkalk entstehen daraus wieder neue Isomere. Zuletzt verwandeln sie sich gesammt in ein und dieselbe Modification, das Tereben, welches auch durch Einwirkung von Schwefelsäure und anderer Agentien auf Terpentinöl entsteht; nebenbei bilden sich dann auch noch polymere Modificationen, wie Ditereben, $C_{20}H_{32}$.

Das Tereben ist auch synthetisch aus Amylverbindungen erhalten worden; das Diamylendibromid, $C_{10}H_{20}Br_2$, liefert mit Alkalien behandelt Rutylen, $C_{10}H_{18}$, welches sich mit Brom zu Rutylendibromid vereinigt; durch Austritt von Bromwasserstoff entsteht dann das Tereben:



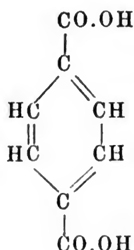
$$C_{10}H_{18}Br_2 + 2\,KOH = C_{10}H_{16} + 2\,KBr + 2\,H_2O$$

Das Tereben ist eine nach Thymian riechende, bei 156° sie-

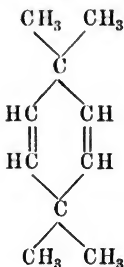
dende Flüssigkeit; es ist optisch inactiv und bildet mit Chlorwasserstoff die Verbindung $2(C_{10}H_{16}).HCl$.

Chlor wirkt substituirend auf die Terpene ein; die so erhaltenen Körper sind noch wenig untersucht; leitet man Chlor über Chlorwasserstoff-Terpentinöl, so entsteht eine gelbe Flüssigkeit, $C_{10}H_{12}Cl_4.HCl$, die leicht in Chlorwasserstoff und Tetrachlorterpen, $C_{10}H_{12}Cl_4$, zerfällt; dasselbe ist krystallinisch, schmilzt gegen 110° und ist optisch inactiv.

Mit verdünnter Salpetersäure gekocht wird das Terpentinöl oxydirt zu Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Terebinsäure, Camphresinsäure, Toluylsäure und Terephtalsäure. Von besonderem Interesse ist die Bildung der letzteren Säure, da sie uns Aufschluss über die Constitution des Terebens giebt. Die Terephtalsäure, $C_8H_6O_4$, gehört zu den aromatischen Verbindungen und ihre Constitution ist die folgende:



Da nun dem Amylen die Constitution $H_2C{=}CH{-}CH\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$ zukommt und zur Bildung des Terebens zwei Molecüle unter Austritt von Wasserstoff zusammentreten, so ist das Tereben sehr wahrscheinlich auf folgende Weise constituirt:



Wenn dasselbe zu Terephtalsäure oxydirt wird, treten zwei Methylgruppen als Kohlendioxid und Wasser aus und die zwei anderen gehen in Carboxyl über.

Terpene der Citrusarten. In den verschiedenen Citrusarten, namentlich aber in den Fruchtschalen sind Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{10}H_{16}$ enthalten; dieselben sind noch wenig untersucht; das Citren bildet den Hauptbestandtheil des Citronenöls, es siedet bei 170°, ist optisch activ und rechtsdrehend. Mit Wasser verbindet es sich unter gleichen Bedingungen wie das Terpentinöl zu einem krystallisirten optisch wirksamen Hydrat. Ebenso giebt es ähnliche Verbindungen mit Salzsäure. Demselben sehr ähnlich sind das Pomeranzenöl, Bergamottöl u. s. w.

Terpene finden sich ausserdem in den meisten ätherischen Oelen; einige derselben, wie die oben beschriebenen, sowie das Lavendel- und Spiköl, das Wachholderöl und die ätherischen Oele anderer Nadelbäume, das Oel der Campherarten, des Copaïvabalsams, des Pfeffers, der Cubeben, des Elemiharzes bestehen nur aus Terpenen. Andere enthalten nebenbei noch Körper, die zur Gruppe der Fettkörper gehören, wie Baldrianöl, das Valeriansäure enthält, und das Römisch-Kamillenöl, das ausser einem Terpen auch Angelicaaldehyd enthält. Andere enthalten Campherarten und in vielen kommen Körper, die zu den aromatischen Verbindungen gehören, vor.

Kautschuk und Guttapercha.

Das Kautschuk ist der eingetrocknete Milchsaft verschiedener tropischer Bäume (*Ficus elastica*, *Jatropha elastica*,

Siphonia cahuca). Der frische Saft dieser Bäume reagirt sauer, lässt man ihn mit Wasser vermischt stehen, so scheidet sich das Kautschuk als weisses Gerinnsel aus der Oberfläche ab, das nach dem Trocknen wie Gummi aussieht; reines Kautschuk erhält man auch, wenn man das käufliche in Chloroform löst und mit Weingeist fällt. Seine Zusammensetzung wird durch die einfachste Formel C_5H_8 ausgedrückt, und ist also isomer oder vielmehr polymer mit den Terpenen.

Das Kautschuk ist unlöslich in Wasser und Weingeist, in Aether und Steinöl quillt es auf und löst sich zum Theil; in Terpentinöl, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es löslich. In der Kälte ist es hart, wird in der Wärme weich und elastisch; bei stärkerem Erhitzen schmilzt es und bleibt nach dem Erkalten weich und klebrig.

Das Kautschuk findet vielfache Verwendung zur Darstellung wasserdichter Zeuge, elastischer Röhren, Geweben u. s. w. und ist namentlich für den Chemiker eine unentbehrliche Substanz. Seine werthvollen Eigenschaften werden noch bedeutend erhöht durch das sogenannte Vulcanisiren, was darin besteht, dass man es mit Hülfe von Schwefelkohlenstoff innig mit Schwefel mischt, wobei es 2 bis 3 Proc. Schwefel aufnimmt und noch viel elastischer wird. Mit noch mehr Schwefel verbunden, geht es in eine harte, hornartige Masse über, welche Ebonit oder Vulcanit genannt und zu Kämmen, Scheiben für Elektrisirmaschinen u. s. w. verarbeitet wird.

Bei der trocknen Destillation zersetzt es sich und giebt ein aus Kohlenwasserstoffen bestehendes Destillat, aus welchem man das bei 37° siedende Isopren, C_5H_8, und das bei 171° siedende Kautschin, $C_{10}H_{16}$, isolirt hat.

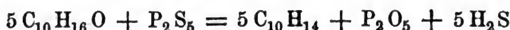
Guttapercha wird in Ostindien aus dem Milchsafte von *Isonandra Gutta* bereitet. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie hart und hornartig, wird aber beim Erwärmen weich und knetbar und lässt sich in jede beliebige Form pressen. Es löst sich in denselben Lösungsmitteln wie Kautschuk. Die Guttapercha enthält einen Kohlenwasserstoff, der dieselbe Zusammensetzung wie Kautschuk hat und durch Ausziehen mit kochendem Aether als weisses Pulver erhalten wird. Durch trockne Destillation entstehen aus Guttapercha dieselben Producte wie aus Kautschuk.

Campherarten.

Japancampher oder gewöhnlicher Campher, $C_{10}H_{16}O$, wird in Japan und China durch Destillation der Zweige und Blätter von *Laurus Camphora* mit Wasser gewonnen. Er bildet eine durchscheinende, krystallinische Masse, die eigenthümlich riecht und schmeckt. Durch Sublimation erhält man ihn in glänzenden Krystallen. Er schmilzt bei 175° und siedet bei 204°, ist kaum in Wasser, leicht in Weingeist löslich.

Erhitzt man ihn mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so entstehen verschiedene Kohlenwasserstoffe: Campholen, C_9H_{16}, bei 135° siedend, dann in grosser Menge die Verbindung $C_{10}H_{18}$, welche bei 155° siedet, und ausserdem $C_{10}H_{20}$.

Wird Campher mit Phosphorpentasulfid destillirt, so entsteht Cymol, $C_{10}H_{14}$:



$$5\,C_{10}H_{16}O + P_2S_5 = 5\,C_{10}H_{14} + P_2O_5 + 5\,H_2S$$

Erwärmt man eine Lösung von Campher in Toluol mit Natrium, so entstehen Natriumcampher und Natriumborneol:



$$2\,C_{10}H_{16}O + Na_2 = C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{17}NaO$$

Behandelt man dieses Gemisch mit Methyljodid, so erhält man Methylcampher, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{15}\\CH_3\end{matrix}\right\}O$, und Borneolmethyläther. Analog wirkt Aethyljodid. Der Aethylcampher ist eine Flüssigkeit, die bei 230° siedet.

Wird das Gemenge der Natriumverbindungen in einem Strome von Kohlendioxid auf 100° erhitzt, so bilden sich die Natriumsalze der Camphocarbonsäure, $C_{10}H_{15}O.CO_2H$, und der Borneolkohlensäure, $C_{10}H_{17}O.CO_2H$.

Löst man diese Salze in Wasser, so scheidet sich bald reines Borneol aus, indem Borneolnatriumcarbonat sich in wässeriger Lösung rasch zersetzt:



$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{17}\\Na\end{matrix}\right\}CO_3 + H_2O = C_{10}H_{18}O + \left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}CO_3$$

Setzt man zu der vom Borneol abfiltrirten Lösung Salzsäure, so fällt Camphocarbonsäure aus. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen Krystallen, schmilzt bei 119° und zerfällt stärker erhitzt in Campher und Kohlendioxid.

Mit weingeistigem Kali erhitzt zerfällt der Campher unter Wasseraufnahme in Borneol, $C_{10}H_{18}O$, und in Camphinsäure. Oxydirende Körper verwandeln ihn in Camphersäure und Camphresinsäure. Mit Chlor und Brom liefert er Substitutionsproducte.

Monochlorcampher, $C_{10}H_{15}ClO$, ist eine farblose, krystallinische Masse, die durch Einwirkung von wässeriger, unterchloriger Säure auf Campher entsteht.

Fügt man Brom zu einer Auflösung von Campher in Chloroform, so scheidet sich Campherdibromid, $C_{16}H_{16}OBr_2$, in Krystallen aus; dasselbe zerfällt leicht schon von selbst in Bromwasserstoff und Monobromcampher, $C_{16}H_{15}BrO$, der in farblosen Prismen krystallisirt.

Dem gewöhnlichen Campher sehr ähnlich ist der Campher, der sich aus dem ätherischen Oel von *Matricaria Parthenium* beim Abkühlen ausscheidet. Beide Körper unterscheiden sich nur dadurch, dass der gewöhnliche Campher rechtsdrehend ist, während der andere die Polarisationsebene nach links ablenkt.

Mit Campher isomere Körper finden sich auch im Wermuthöl, im Poleyöl und in dem sich durch ihre blaue Farbe auszeichnenden ätherischen Oele der Kamillen und des Galbanum.

Borneocampher oder Borneol, $C_{10}H_{18}O$, kommt in *Dryobalanops Camphora*, einem in Borneo, Java und Sumatra einheimischen Baume, vor und kann, wie schon erwähnt, aus Japancampher künstlich erhalten werden. Es ist eine krystallinische, weisse Substanz, welche campher- und pfefferartig riecht, bei 198^0 schmilzt und bei 212^0 siedet; es wirkt rechtsdrehend. Durch Salpetersäure wird es zu Japancampher oxydirt. Das Borneol verhält sich wie ein einwerthiger Alkohol. Erhitzt man es mit Salzsäure, so entsteht das Chlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, das grosse Aehnlichkeit mit dem festen Chlorwasserstoff-Terpentinöl hat. Der Borneolmethyläther, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{17}\\CH_3\end{matrix}\right\}O$, dessen Darstellung schon oben beschrieben ist, ist eine nach Campher riechende Flüssigkeit, die bei 194·5^0 siedet. Der demselben ähnliche Aethyläther siedet bei 206^0. Der Essigäther, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{17}\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$, entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die oben beschriebene Natriumverbindung; es ist eine farblose, schwach nach Campher riechende Flüssigkeit, die bei 230^0

siedet und mit Aetzkali zersetzt Kaliumacetat und Borneol liefert.

Wird Borneol mit Phosphorpentoxid erhitzt, so zerfällt es in Wasser und Borneen, $C_{10}H_{16}$, das auch fertig gebildet im flüchtigen Oele des Campherbaumes (*Laurus Camphora*) und im Baldrianöl vorkommt. Durch längere Einwirkung von Kalilauge geht es in Borneol über.

Geraniol, $C_{10}H_{18}O$. Diese mit Borneol isomere Verbindung findet sich im indischen Geraniumöl; es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr angenehmem Rosengeruch, die bei 232° siedet und optisch unwirksam ist. Bei gemässigter Oxydation liefert es Valeriansäure. Mit Salzsäure erhitzt liefert es Geraniolchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, eine gelbliche, aromatisch riechende Flüssigkeit. Durch Einwirkung von Kaliumvalerat, Benzoat und Cinnamat hat man die betreffenden Geranioläther dieser Säuren erhalten; es sind angenehm riechende, ölartige Flüssigkeiten.

Erhitzt man Geraniolchlorid mit Geraniol, so entsteht der Geranioläther, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{17}\\C_{10}H_{17}\end{matrix}\right\}O$, eine farblose, nach Pfefferminze riechende und gegen 190° siedende Flüssigkeit.

Lässt man Geraniolchlorid auf eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfid einwirken, so bildet sich Geraniolsulfid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{17}\\C_{10}H_{17}\end{matrix}\right\}S$, eine gelbliche, äusserst widerlich riechende Flüssigkeit.

Beim Erhitzen mit Zinkchlorid oder Phosphorpentoxid zerfällt das Geraniol in Wasser und Geranien, $C_{10}H_{16}$, eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 163° siedet und wie frische Möhren riecht.

Mit Borneol isomere Verbindungen finden sich im Cajeputöl, Corianderöl und im Krappfuselöl; die aus dem letzteren dargestellte Verbindung hat grosse Aehnlichkeit mit Borneol, ist aber linksdrehend.

Menthacampher, $C_{10}H_{20}O$, kommt im Pfefferminzöl vor. Es krystallisirt in farblosen Prismen, riecht stark nach Pfefferminze, schmilzt bei 36° und siedet bei 210°. Mit Salzsäure erhitzt liefert er das flüssige Menthylchlorid, $C_{10}H_{19}Cl$, und Phosphorpentoxid destillirt das bei 163° siedende Menthen, $C_{10}H_{18}$.

Eucalyptol, $C_{12}H_{20}O$, findet sich in den Blättern von *Eucalyptus globulus*, eines in Van Diemensland einheimischen Baumes. Es ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 175° siedet und mit Phosphorpentoxid in Wasser und Eucalypten, $C_{12}H_{18}$, zerfällt; dieser ist eine bei 165° siedende, farblose Flüssigkeit.

Patchoulicampher, $C_{15}H_{28}O$, scheidet sich bei längerem Stehen des Patchouliöles in farblosen, hexagonalen Prismen aus; es schmilzt bei 55° und siedet bei 296°. Der flüssige Theil des Patchouliöles hat dieselbe Zusammensetzung, wie der feste; beide liefern mit Zinkchlorid destillirt den bei 250° siedenden, flüssigen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$.

Oxydationsproducte der Terpene und Campherarten.

Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$, bildet sich beim Kochen von Terpentinöl mit verdünnter Salpetersäure; sie krystallisirt in farblosen Prismen. Beim Erhitzen zerfällt sie in Kohlendioxid und Pyroterebinsäure (siehe Seite 328).

Terebentilsäure, $C_8H_{10}O_2$, entsteht beim Erhitzen von Terpin mit Alkalien auf 400°. Sie bildet kleine, farblose Nadeln, schmilzt bei 90° und siedet bei 250°.

Camphinsäure, $C_{10}H_{16}O_2$, wird neben Borneol erhalten, wenn Campher mit weingeistigem Aetzkali erhitzt wird; sie ist noch wenig untersucht und nur als weiche amorphe Masse bekannt.

Campholsäure, $C_{10}H_{18}O_2$, bildet sich, wenn Campherdampf über erhitzten Natronkalk geleitet wird oder beide Substanzen in verschlossenen Gefässen auf 400° erhitzt werden. Sie ist in Wasser unlöslich; aus Alkohol krystallisirt sie in farblosen Prismen, die bei 80° schmelzen und sublimirbar sind. Mit Phosphorpentoxid destillirt spaltet sie sich in Wasser, Kohlendioxid und Campholen, C_9H_{16}.

Camphersäure, $C_8H_{14}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, wird durch längeres Erhitzen von Campher mit Salpetersäure gewonnen. Sie ist schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich und

krystallisirt in farblosen Schuppen. Sie schmeckt schwach sauer, schmilzt bei 175° und riecht dabei stechend. Stärker erhitzt zerfällt sie in Wasser und Camphersäure-Anhydrid, $C_8H_{14}\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}O$, das in langen glänzenden Nadeln sublimirt, die bei 217° schmelzen.

Das Calciumsalz der Camphersäure, $C_8H_{14}\left\{\begin{matrix}CO.O\\CO.O\end{matrix}\right\}Ca + 8\,H_2O$, ist leicht in Wasser löslich und bildet farblose Krystalle; beim Erhitzen zersetzt es sich in Wasser, Calciumcarbonat und Phoron, $C_9H_{14}O$:



$$C_{10}H_{14}O_4Ca = C_9H_{14}O + CaCO_3$$

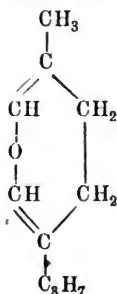
Mit Aetzkali geschmolzen liefert die Camphersäure flüchtige fette Säuren und Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$.

Das Phoron ist eine bei 208° siedende Flüssigkeit und isomer mit dem Acetophoron aus Aceton (siehe dasselbe), mit dem es lange Zeit verwechselt wurde.

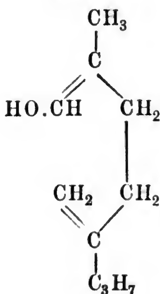
Camphresinsäure, $C_{10}H_{14}O_7 = C_7H_{11}O(CO.OH)_3$. Diese dreibasische Säure bildet beim Erhitzen von Menthol, Borneol, Campher und der Terpene mit Salpetersäure. Sie ist eine weisse amorphe Masse; ihre Salze sind ebenfalls amorph.

Unter den vom Campher sich ableitenden Verbindungen ist nur die Constitution des Cymols sicher bekannt; dasselbe gehört zu den aromatischen Verbindungen und ist Methylpropylbenzol (vergleiche daselbst). Von demselben ausgehend lassen sich für Campher und seine Derivate folgende Constitutionsformeln aufstellen, welche das chemische Verhalten dieser Körper genügend erklären:

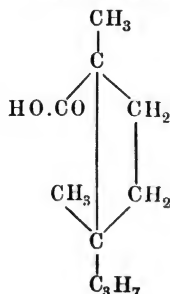
Campher



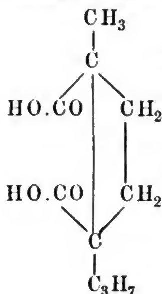
Borneol



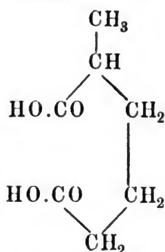
Campholsäure



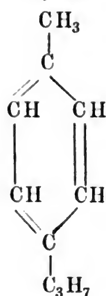
Camphersäure



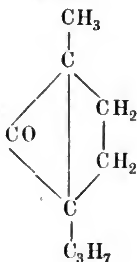
Pimelinsäure



Cymol



Phoron



Harze.

Die Terpene erleiden an der Luft allmälig Oxydation, wobei sie eine zuerst dicke Consistenz und saure Reaction annehmen und sich dann nach und nach in ein sprödes Harz verwandeln. Solche Producte finden sich in der Natur fertig gebildet, und dieselben werden, wenn sie noch mit unverändertem Kohlenwasserstoff gemengt sind, Terpentine oder Balsame genannt; wenn sie aber fest und spröde geworden sind, nennt man sie Harze.

Die Harze sind schwache Säuren und gewöhnlich Gemische mehrerer Verbindungen; sie lösen sich leicht in Alkalien auf, wodurch die Harzseifen entstehen.

Tannenharz. Der aus den verschiedenen Pinusarten auslaufende Terpentin erhärtet an der Luft nach und nach zu Harz. Destillirt man Terpentin mit Wasser, so destillirt das flüchtige Oel über und es bleibt Colophonium zurück. Wird Colophonium mit kaltem Weingeist ausgezogen, so nimmt derselbe Sylvinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, auf; dieselbe krystallisirt in farblosen, spitzen Blättchen, schmilzt bei 129° und erstarrt zu einer amorphen Masse. Sie ist eine einbasische Säure, deren Alkalisalze krystallisirbar und in Wasser löslich sind; die der übrigen Metalle sind unlöslich.

Neben dieser Säure enthält das Colophonium die mit der vorigen Verbindung isomere, amorphe Pininsäure.

Eine dritte isomere Modification hat man aus Galipot, dem Harze von *Pinus maritima*, erhalten; dieselbe ist krystallinisch, schmilzt bei 149° und geht durch Destillation im luftverdünnten Raume in Sylvinsäure über.

Copaivaharz. Der Copaivabalsam ist ein Gemisch eines Diterpens, $C_{20}H_{32}$, mit einem Harze, das Sylvinsäure und Copaivasäure, $C_{20}H_{30}O_2$, enthält; letztere Verbindung krystallisirt in durchsichtigen, farblosen Prismen.

Guajacharz enthält als Hauptbestandtheil die Guajacharzsäure, $C_{20}H_{26}O_4$, farblose spröde Nadeln, welche bei 77° schmelzen. Ausserdem kommen darin verschiedene Harze, sowie Guajacsäure, $C_6H_8O_3$, vor, welche letztere in Wasser löslich und sublimirbar ist. Das Guajacharz hat die Eigenschaft, durch oxydirende Körper blau gefärbt zu werden, namentlich wenn es in alkalischer Lösung mit Ozon, Stickstofftrioxid, Chromsäure, Eisenchlorid, Chlor u. s. w. zusammenkommt.

Bei der trocknen Destillation liefert das Guajacharz Guajacen, C_5H_8O, eine farblose, nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit, und Guajacol und Kreosol, die unter den aromatischen Verbindungen erwähnt werden.

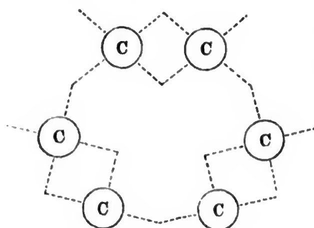
Bernstein. Dieses fossile Harz findet sich an der Ostseeküste, theils im Sande, theils in der See und kommt auch in einigen Braunkohlengruben vor. Er ist durchsichtig, farblos bis gelbbraun, hart und spröde, schmilzt gegen 280° unter Ausstossung aromatisch riechender Dämpfe. Der Bernstein enthält freie Bernsteinsäure, ein in Weingeist lösliches Harz nebst einem in allen Lösungsmitteln unlöslichen Körper, den man Bernsteinbitumen nennt.

Von der grossen Anzahl anderer Harze, von denen viele technische Verwendung finden, sind noch wenige näher untersucht. Viele stehen in naher Beziehung zu den aromatischen Substanzen und liefern mit Aetzkali geschmolzen zu dieser Gruppe gehörige Körper, wie Resorcin, Protocatechusäure, Paraoxybenzoësäure u. s. w. Aromatische Verbindungen kommen auch in vielen Harzen und Balsamen fertig gebildet vor. Näheres darüber bei den betreffenden Körpern.

Aromatische Verbindungen.

Unter den kohlenstoffreicheren Verbindungen ist die Gruppe, welcher man den Namen „aromatische Substanzen“ gegeben hat, am ausführlichsten untersucht. Die einfachste Verbindung dieser Gruppe ist das Benzol, C_6H_6, ein Kohlenwasserstoff, von dem sich alle aromatische Verbindungen in der Weise ableiten, dass der Wasserstoff zum Theil oder ganz durch andere Elemente oder durch zusammengesetzte Radicale ersetzt ist. Alle zu dieser Gruppe gehörigen Körper enthalten daher einen gemeinschaftlichen aus sechs Atomen bestehenden Kohlenstoffkern, die so mit einander verbunden sind, dass von den 24 Verbindungseinheiten sich 18 gegenseitig gesättigt haben und die übrigen 6 mit Wasserstoff oder anderen Elementen verbunden sind. Die Constitution dieses Kohlenstoffkerns lässt sich durch nebenstehende graphische Formel ausdrücken (Fig. 13).

Fig. 13.



Die Kohlenstoffatome sind also adwechselnd durch je eine und je zwei Verbindungseinheiten vereinigt, in der Weise, dass eine geschlossene Kette entsteht. Die sechs Verbindungseinheiten können nicht nur durch sechs einwerthige

Elemente gesättigt werden, sondern auch eine jede kann durch je eine Verbindungseinheit eines mehrwerthigen Elementes gesättigt werden, in diesem Falle aber muss dieses Element natürlich andere Atome in die Verbindung einführen; d. h. ein zusammengesetztes Radical tritt in die Verbindung ein.

Der Wasserstoff des Benzols kann sehr leicht durch Chlor vertreten werden; wird ein Atom auf diese Weise substituirt, so erhält man das Chlorbenzol, C_6H_5Cl, eine Verbindung, die sich durch grosse Beständigkeit auszeichnet und sich von den Chloriden der Alkoholradicale dadurch unterscheidet, dass es nicht wie diese sein Chlor durch doppelte Zersetzung austauscht. Das Chlor ist demnach in diesem Körper viel fester mit Kohlenstoff verbunden. Die chlorreicheren Substitutionsproducte des Benzols zeigen ein ganz analoges Verhalten und ebenso die Brom- und Jodsubstitutionsproducte.

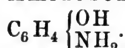
Wird ein Atom Wasserstoff im Benzol durch Hydroxyl ersetzt, so entsteht eine alkoholartige Verbindung, das Phenol, C_6H_5OH, die sich indessen von den eigentlichen Alkoholen in ähnlicher Weise unterscheidet, wie das Chlorbenzol von den Chloriden. So wird es von oxydirenden Körpern kaum angegriffen und liefert weder einen Aldehyd noch eine Säure; aus seiner Constitution ist leicht zu sehen, dass diese letzteren Verbindungen sich nicht daraus bilden können. Der Wasserstoff des Hydroxyls dagegen kann leicht durch Metalle und andere Elemente ersetzt werden, und auch das Hydroxyl selbst ist durch die Elemente der Chlorgruppe ersetzbar; durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Phenol erhält man z. B. Chlorbenzol, das identisch mit dem durch directe Substitution erhaltenen ist.

Ferner lässt sich im Phenol der mit Kohlenstoff verbundene Wasserstoff gerade wie im Benzol durch die Elemente der Chlorgruppe sowohl als durch andere Elemente und Atomgruppen vertreten, welche den Wasserstoff des Benzols ersetzen können.

Besonders charakteristisch für die aromatischen Verbindungen ist ihr Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure; unter Austritt von Wasser entsteht eine Nitroverbindung, wie Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, Nitrophenol, $C_6H_4\begin{cases}OH\\NO_2\end{cases}$, Nitrochlorbenzol, $C_6H_4\begin{cases}Cl\\NO_2\end{cases}$. Verdünnte Salpetersäure

dagegen wirkt in der Kälte nicht auf die Kohlenwasserstoffe; beim Erhitzen bilden sich Oxydationsproducte.

Die Nitroverbindungen sind keine Nitrite oder Aether der salpetrigen Säure; sie unterscheiden sich von denselben scharf durch ihr Verhalten gegen Reductionsmittel, welche bekanntlich die letzteren wieder in die betreffenden Alkohole zurückführen, während in den Nitroverbindungen durch freiwerdenden Wasserstoff die einatomige Gruppe NO_2 in NH_2 übergeht, wodurch basische Amidoverbindungen entstehen, wie Amidobenzol oder Anilin, $C_6H_5NH_2$, und Amidophenol,

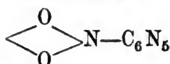

$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ NH_2 \end{cases}$.

Aus diesen letzten Reactionen ergiebt sich, dass in den Nitroverbindungen der Stickstoff direct mit Kohlenstoff verbunden ist, während in den Nitriten die Gruppe NO_2 durch Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden ist, wie folgende aufgelöste Formeln zeigen:

Methylnitrit

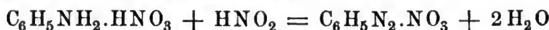

$O{=}N{-}O{-}CH_3$

Nitrobenzol



Diese Amidoverbindungen sind basische Körper, die sich meistens mit Säuren zu krystallisirten Salzen verbinden. Die zwei Atome Wasserstoff im Amid, NH_2, können durch Alkoholradicale vertreten werden; die so erhaltenen Triamine verbinden sich direct mit den Jodiden der Alkoholradicale zu krystallisirten Salzen, in welchen man das Jod durch Hydroxyl ersetzen kann und so stark alkalische und caustische Hydroxide erhält.

Wie man sieht, sind diese Amidoverbindungen den Aminen sehr ähnlich, von welchen sie sich jedoch in vieler Beziehung wieder unterscheiden; so reagiren sie nicht alkalisch und besitzen keinen ammoniakalischen Geruch. Sehr bezeichnend für sie aber ist ihr Verhalten gegen salpetrige Säure, welche bekanntlich die Monamine in Alkohole verwandelt. Durch Einwirkung dieser Säure oder eines Nitrits auf ein Anilinsalz entsteht eine Diazoverbindung. Anilinnitrat z. B. giebt das Nitrat des Diazobenzols:


$$C_6H_5NH_2.HNO_3 + HNO_2 = C_6H_5N_2.NO_3 + 2H_2O$$

Diese Diazoverbindungen sind sehr zersetzliche Körper und ihre Umsetzungen sind von grossem Interesse, da man aus

ihnen eine grosse Anzahl anderer Derivate erhalten kann. In denselben tritt die Gruppe N_2 als zweiwerthig auf, indem zwei Verbindungseinheiten eines jeden Stickstoffatoms sich gegenseitig gesättigt haben; das Diazobenzol ist also eine einwerthige Gruppe, die folgende Constitution hat:



$$C_6H_5—N=N—$$

Wird ein Salz dieser Verbindung in verdünnter wässeriger Lösung gekocht, so bildet sich, unter Entweichung von Stickstoff, Phenol:



$$C_6H_5N_2.NO_3 + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + HNO_3$$

Sind starke Säuren dabei gegenwärtig, so nehmen dieselben Antheil an der Reaction; so erzeugt Salpetersäure die verschiedenen Nitrophenole; Jodwasserstoff bildet Jodbenzol:



$$C_6H_5N_2NO_3 + HJ = C_6H_5J + N_2 + HNO_3$$

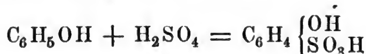
Durch Einwirkung oxydirender Agentien auf Amidokörper oder von schwächer reducirenden auf Nitroverbindungen entstehen sogenannte Azoverbindungen, z. B. Azobenzol, $C_{12}H_{10}N_2$; in diesen Substanzen sind zwei Benzolkerne durch Stickstoff zusammengehalten:



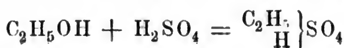
$$\begin{matrix} C_6H_5NH_2 \\ C_6H_5NH_2 \end{matrix} + O_2 = \begin{matrix} C_6H_5N \\ \| \\ C_6H_5N \end{matrix} + 2H_2O$$

Ferner bezeichnend für alle aromatischen Körper ist ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure; unter Austritt von einem Molecül Wasser bildet sich eine Sulfosäure, in welcher die Gruppe SO_3H ein Atom Wasserstoff des Benzolkernes ersetzt; wie Benzolsulfosäure, $C_6H_5SO_3H$, Phenolsulfosäure, $C_6H_4\begin{cases}OH\\SO_3H\end{cases}$.

Wie man sieht, unterscheidet sich das Phenol durch seine Reaction mit Schwefelsäure wieder scharf von den Alkoholen, welche dadurch in ein Sulfat des Alkoholradicals oder Aether der Schwefelsäure übergeführt werden:



$$C_6H_5OH + H_2SO_4 = C_6H_4\begin{cases}OH\\SO_3H\end{cases}$$



$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4$$

Schmilzt man diese Sulfosäure mit Aetzkali, so bildet sich Kaliumsulfit und Phenol, indem die Gruppe SO_3H durch OH ersetzt wird.

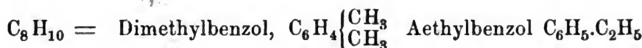
Treten an die Stelle des Wasserstoffs im Benzol kohlenstoffhaltige Radicale, so erhält man die aromatischen Verbindungen mit mehr als sechs Atomen Kohlenstoff; durch Eintritt von Methyl entsteht Methylbenzol oder Toluol, $C_6H_5CH_3 = C_7H_8$, das nächst höhere homologe des Benzols, welches in seinem chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit Benzol zeigt; durch Einwirkung der Elemente der Chlorgruppe, Salpetersäure, Schwefelsäure, entstehen Substitutionsproducte, indem Wasserstoff im Benzolrest ersetzt wird; und diese Verbindungen haben die grösste Analogie mit den entsprechenden Benzolderivaten. Es kann aber auch der Wasserstoff der Methylgruppe substituirt werden und dann entstehen die Benzylverbindungen, welche genau das Verhalten der Verbindungen der einwerthigen Alkoholradicale zeigen. Vom Toluol leiten sich daher folgende zwei Reihen ab:

Toluol, $C_7H_8 = C_6H_5.CH_3$.

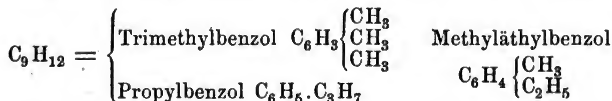
C_7H_7Cl Monochlortoluol $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\Cl\end{cases}$	Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$
C_7H_7OH Cressol $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}$	Benzylalkohol $C_6H_5.CH_2OH$
$C_7H_7NO_2$ Nitrotoluol $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NO_2\end{cases}$	Benzylnitrit $\left.\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\NO\end{matrix}\right\}O$
$C_7H_7NH_2$ Amidotoluol $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}$	Benzylamin $C_6H_5.CH_2NH_2$
$C_7H_8SO_4$ Cressolsulfosäure $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\SO_3H\end{cases}$	Benzylschwefelsäure $C_6H_5.CH_2.SO_4H$
	Benzylaldehyd $C_6H_5.COH$
	Benzoësäure $C_6H_5.CO.OH$

Statt Methyl können alle anderen kohlenstoffhaltigen Radicale eintreten und können durch dieselben nicht bloss eine, sondern mehrere Wasserstoffe des Benzols ersetzt werden; da nun in diesen Radicalen sowohl als in dem Reste des Benzols alle möglichen Substitutionen eintreten können, so ist leicht einzusehen, dass die Zahl der aromatischen Körper nicht nur eine sehr grosse sein muss, sondern auch dass bei denselben Isomerien sehr häufig vorkommen müssen. Einige der wichtigsten hierher gehörigen Fälle wollen wir im Folgenden betrachten.

Isomere Kohlenwasserstoffe.

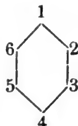


$C_8H_{10} =$ Dimethylbenzol, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$ Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$



$C_9H_{12} = \begin{cases}\text{Trimethylbenzol } C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases} \\ \text{Propylbenzol } C_6H_5.C_3H_7\end{cases}$ Methyläthylbenzol $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}$

Diese Formeln erschöpfen aber nicht die Zahl der wirklich vorkommenden Isomerien; so man kennt drei verschiedene Dimethylbenzole, und die Verschiedenheit derselben beruht darauf, dass die zwei Methylgruppen sich in verschiedenen Stellungen befinden. Stellt man den Kohlenstoffkern des Benzols durch ein Sechseck dar, in dessen Ecken sich die Kohlenstoffatome befinden, und bezeichnet dieselben mit Zahlen, so sieht man leicht ein, dass



drei verschiedene Dimethylbenzole existiren können, indem die Methyle die folgenden Stellungen einnehmen:

1 : 2
1 : 3
1 : 4

Weitere Fälle sind dieser Erklärung nach nicht möglich, denn 1 : 5 ist identisch mit dem ersten; 1 : 6 mit dem zweiten Falle.

Der Kohlenwasserstoff, C_9H_{12}, ist oben durch drei Isomerien dargestellt; aber hier existiren auch wieder mehr Isomeriefälle, als obige Formeln ausdrücken können. Man kennt auch hier drei verschiedene Trimethylbenzole, nämlich:

1 : 2 : 3
1 : 3 : 6
1 : 2 : 4

Ferner sind durch die verschiedene Stellung von Aethyl und Methyl drei isomere Methyläthylbenzole möglich und weiter können auch noch zwei verschiedene Propylbenzole existiren, da das Radical C_3H_7 als Propyl und als Isopropyl auftritt.

Da die meisten der aromatischen Kohlenwasserstoffe und namentlich die untereinander isomeren sich einander sehr ähnlich sind, so ist es von Wichtigkeit, dieselben von einander unterscheiden zu können, und hier hat man ein treffliches Mittel in ihrem Verhalten gegen oxydirende Körper.

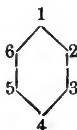
Erhitzt man sie mit sehr verdünnter Salpetersäure, so wird zunächst eine der kohlenstoffhaltigen Seitenketten zu Carboxyl oxydirt; Methylbenzol, Aethylbenzol, Propylbenzol, Amylbenzol werden, also alle zu Benzoësäure, $C_6H_5CO_2H$, oxydirt; das Auftreten dieser Säure beweist also, dass nur eine Seitenkette in dem Kohlenwasserstoff vorhanden ist; die verschiedenen Dimethylbenzole geben bei dieser Reaction Säuren von der Zusammensetzung $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$.

Methyläthylbenzol giebt eine Säure von derselben Zusammensetzung, während aus Diäthylbenzol die Säure $C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\CO_2H\end{cases}$ entsteht.

Durch kräftigere Oxydationsmittel, wie ein Gemisch von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure, wird in diesen Kohlenwasserstoffen als den daraus erhaltenen Säuren jede kohlenstoffhaltige Seitenkette zu Carboxyl oxydirt. Aus den verschiedenen Dimethylbenzolen, sowie aus Aethylmethylbenzol, Diäthylbenzol, als auch aus den Säuren $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$ und $C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\CO_2H\end{cases}$ erhält man als letztes Product eine Säure

$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$, von der natürlich ebenfalls drei verschiedene Modificationen existiren, die sich in ihren Eigenschaften sowohl, als denen ihrer Salze scharf unterscheiden und so einen Rückschluss auf die Constitution des betreffenden Kohlenwasserstoffes erlauben.

Die Fälle von Isomerie, die darauf beruhen, dass in zweifach substituirtem Benzol die Ersetzung an verschiedenen Stellen vor sich gegangen ist, finden natürlich nicht nur bei den Kohlenwasserstoffen statt, sondern solche sind immer möglich, wenn zwei Atome Wasserstoff im Benzol durch andere Atome oder Radicale ersetzt werden, und wie beim Dimethylbenzol, so können auch hier immer drei isomere Verbindungen existiren, deren Isomerismus durch die verschiedene gegenseitige Stellung der eingetretenen Radicale bedingt ist. Diese Stellung lässt sich nun in sehr vielen Fällen mehr oder minder genau bestimmen, wie dies folgende Beispiele erläutern:



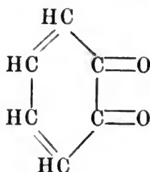
	1,2	1,3	1,4
$C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	Hydrochinon	Brenzcatechin	Resorcin
$C_6H_4\begin{cases}OH\\J\end{cases}$	Orthojodphenol	Metajodphenol	Parajodphenol
$C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$	Salicylsäure	Oxybenzoësäure	Paraoxybenzoësäure
$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$	Orthoxylol	Isoxylol	Methyltoluol
$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$	Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure

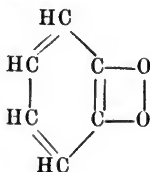
Im Hydrochinon haben die zwei Hydroxyle die Stellung 1,2. Dies geht daraus hervor, dass es durch Oxydation in Chinon, $C_6H_4O_2$, übergeht, welches durch Wiederaufnahme

von Wasserstoff ebenfalls leicht wieder zu Hydrochinon reducirt wird.

Die Constitution des Chinons kann nun durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt werden:



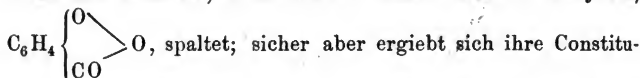




Der erstere Fall ist sehr unwahrscheinlich; es ist kaum anzunehmen, dass durch einfache Oxydation der Benzolring gesprengt und durch Reduction wieder geschlossen werden sollte. Im zweiten Falle aber müsste man erwarten, dass durch Aufnahme von Wasserstoff sich analog der Bildung von secundärem Propylalkohol aus Aceton die Verbindung $C_6H_6{<}^{OH}_{OH}$ bilden müsste, statt derselben aber bildet sich Hydrochinon. Ferner bildet sich, wenn man Tetrachlorchinon, $C_6Cl_4O_2$, mit Phosphorpentoxid erwärmt, Hexachlorbenzol, C_6Cl_6, folglich werden zwei Sauerstoffatome durch zwei Chloratome ersetzt, das Chinon muss daher die zweiwerthige Gruppe $^{O}_{O}{>}$ enthalten, denn enthielte es zwei Sauerstoffatome mit je zwei Verbindungseinheiten mit Kohlenstoff verbunden, so müsste die Verbindung C_6Cl_8 entstehen. Da nun die zwei Isomeren des Hydrochinons keine chinonartigen Körper geben, so folgt, dass eine bestimmte relative Stellung der Hydroxyle erforderlich ist, damit sich die zwei Sauerstoffatome mit einander vereinigen können, und dies erklärt sich am einfachsten, wenn man annimmt, dass die Sauerstoffatome mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind.

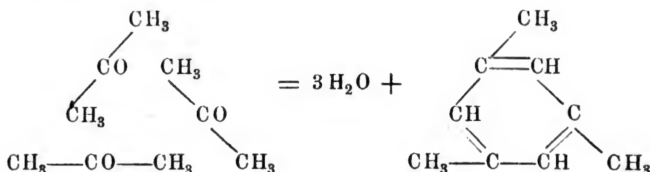
Schmilzt man Orthojodphenol mit Aetzkali, so tauscht es sein Jod gegen Hydroxyl aus, und es entsteht Hydrochinon; dies beweist, dass auch es der ersten Reihe zugehört. Was die Salicylsäure anbetrifft, so wird für dieselbe die Stellung

der Seitenketten 1, 2 dadurch wahrscheinlich, dass sie (aber nicht ihre Isomeren) sich leicht in Wasser und ihr Anhydrid,



$C_6H_4\begin{cases}O\\CO\end{cases}>O$, spaltet; sicher aber ergiebt sich ihre Constitution daraus, dass, wie weiter unten gezeigt wird, ihre zwei Isomeren der Reihe 1, 3 und 1, 4 angehören, also für die Salicylsäure nur 1, 2 übrig bleibt. Die Phtalsäure endlich ist ein Oxydationsproduct des Naphtalins und es wird bei diesem Kohlenwasserstoff ausführlich erörtert werden, dass in dieser Säure die Carboxyle mit benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sein müssen.

In der zweiten Reihe haben wir vor allem das Isoxylol, dessen Constitution sicher erkannt ist; das Isoxylol entsteht aus Mesitylen, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$, einem Trimethylbenzol, in welchem die drei Methyle die Stellung 1, 3, 5 haben. Das Mesitylen entsteht nämlich, wie schon früher erwähnt wurde, aus Aceton, $CO\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$, indem aus drei Molecülen desselben drei Molecüle Wasser austreten und die drei Reste sich zu Mesitylen vereinigen:



Durch Oxydation erhält man aus dem Mesitylen die Mesitylensäure, $C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\CH_3\\CH_3\end{cases}$, welche mit Kalk destillirt Isoxylol liefert; giebt man dem Carboxyl in dieser Säure die Stellung 5, so ist die Stellung der Methyle 1, 3, welche auch die Carboxyle der Isophtalsäure haben, da dieselbe ein Oxydationsproduct des Isoxylols ist. Isophtalsäure entsteht auch, wenn man das Kaliumsalz der Sulfobenzoësäure mit Kaliumformiat schmilzt:



$$C_4H_4\begin{cases}SO_3K\\CO_2K\end{cases} + CO_2KH = C_6H_4\begin{cases}CO_2K\\CO_2K\end{cases} + SO_3KH$$

Da nun die Sulfobenzoësäure mit Aetzkali geschmolzen Oxybenzoësäure giebt, so folgt, dass die letztere ebenfalls der zweiten Reihe angehört.

Die Constitution der Terephtalsäure ergiebt sich daraus, dass die der zwei isomeren Säuren bekannt ist. Terephtalsäure entsteht durch Oxydation von Methyltoluol und ihr Nitril wird erhalten, wenn man das Kaliumsalz der Benzoldisulfosäure mit Kaliumcyanid erhitzt. Nun erhält man aber das Methyltoluol aus Bromtoluol, welches bei der Oxydation Parabrombenzoësäure liefert; schmilzt man letztere Säure mit Aetzkali, so erhält man Paraoxybenzoësäure, und schmilzt man Benzoldisulfosäure oder Parajodphenol mit Aetzkali, so entsteht Rosorcin. Hiermit ist die Constitution der Glieder der dritten Reihe vollständig bewiesen und daher auch die von Salicylsäure, Orthoxylol, Brenzcatechin und Metajodphenol; denn wir kennen die Constitution ihrer Isomeren.

Da nun die hier aufgeführten zweifach substituirten Benzole durch mannigfaltige einfache Reactionen aus anderen solchen erhalten oder in andere übergeführt werden können, so ist auch die Constitution der letzteren bekannt.

Additionsproducte. Unter gewissen Umständen kann die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome des aromatischen Kernes in die einfache übergehen, wodurch sich, ähnlich wie bei den wasserstoffärmeren Verbindungen, Additionsproducte bilden.

Bei der Bildung dieser Additionsproducte bleibt die ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome erhalten; dieselbe wird nur gelockert und die so entstehenden Verbindungen gehen leicht wieder in eigentliche Benzolderivate über. Es ergiebt sich daraus, dass nicht mehr als sechs einwerthige Gruppen sich einer aromatischen Verbindung zuaddiren können und dies hat die Erfahrung auch bestätigt*). So kann Benzol sich direct mit 1, 2 und 3 Molecülen Chlor oder mit 3 Molecülen unterchloriger Säure verbinden, wodurch folgende Verbindungen entstehen:

---

*) Hierbei sind natürlich die Verbindungen ausgeschlossen, die wasserstoffärmere Radicale als Seitenketten enthalten.

Benzoldichlorid	$C_6H_6Cl_2$
Benzoltetrachlorid	$C_6H_6Cl_4$
Benzolhexachlorid	$C_6H_6Cl_6$
Benzoltrichlorhydrin	$C_6H_6Cl_3(OH)_3$

Mit weingeistiger Kalilauge behandelt, zerfällt das Benzolhexachlorid in Trichlorbenzol, $C_6H_3Cl_3$, und drei Molecüle Salzsäure; das Benzol verhält sich also gegen Chlor wie Aethylen; dasselbe verbindet sich ebenfalls direct mit Chlor zu Aethylendichlorid, $C_2H_4Cl_2$, wobei die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome in die einfache übergeht. Durch Einwirkung von Aetzkali wird letzterer Verbindung Salzsäure entzogen und es entsteht Chloräthylen, C_2H_3Cl, in welchem die Kohlenstoffatome wieder doppelt gebunden sind.

Auch Wasserstoff kann sich mit aromatischen Körpern vereinigen, aber nur dann, wenn dieselben kohlenstoffhaltige Seitenketten enthalten; die Zahl der hinzutretenden Wasserstoffatome hängt, wie es scheint, nicht nur von der Zahl, sondern auch der gegenseitigen Lage dieser Seitenketten ab.

Um die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Wasserstoff zu vereinigen, erhitzt man sie mit Jodphosphonium, JPH_4 (einer Verbindung von Phosphorwasserstoff mit Jodwasserstoff); der Jodwasserstoff ist hierbei die Substanz, die Wasserstoff abgiebt; es kann aber kein freies Jod auftreten, das oxydirend wirken würde, weil der Phosphorwasserstoff das Jod sogleich wieder in Jodwasserstoff überführt, bis endlich nur rother Phosphor und Phosphorjodid zurückbleiben. Benzol nimmt mit dem Reagens behandelt keinen Wasserstoff auf, selbst wenn man auf 350⁰ erhitzt. Methylbenzol, $C_6H_5CH_3$, nimmt 2 Atome Wasserstoff auf und bildet $C_6H_7CH_3$.

Dimethylbenzol, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$, giebt $C_6H_8\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$, und Trimethylbenzol (Mesitylen), $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$, liefert $C_6H_9\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$.

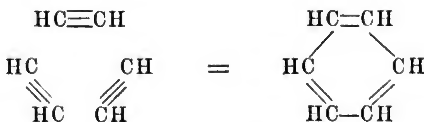
Auch aromatische Säuren vereinigen sich mit Wasserstoff im Entstehungszustande.

Verbindungen mit sechs Atomen Kohlenstoff.

Benzol, C_6H_6.

Dieser Kohlenwasserstoff ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 81⁰ siedet, bei 0⁰ zu farblosen Krystallen erstarrt und bei 0⁰ das specif. Gewicht 0·899, bei 20⁰ das specif. Gewicht 0·878 hat. Es besitzt einen angenehmen, aromatischen Geruch, ist sehr entzündlich und brennt mit stark leuchtender und russender Flamme. In Wasser ist es unlöslich, löst sich aber in Weingeist und Aether. Das Benzol ist ein vortreffliches Lösungsmittel für Harze, Fette und viele andere organische Substanzen.

Das Benzol lässt sich synthetisch aus seinen Elementen aufbauen. Erhitzt man nämlich Acetylen, das bekanntlich durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff entsteht, in einer gekrümmten Glasglocke auf eine Temperatur, bei der das Glas anfängt zu erweichen, so geht es in Polymere über und zwar als Hauptproduct entsteht Triacetylen oder Benzol. Diese Bildung ist leicht verständlich; drei Molecüle Acetylen fügen sich zusammen, indem die dreifache Bindung der zwei Kohlenstoffatome in die zweifache übergeht:



Benzol entsteht ferner bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen und findet sich namentlich in grösserer Menge im leichten Steinkohlentheeröl, aus dem man es fast ausschliesslich darstellt. Man unterwirft das mit Schwefelsäure behandelte Oel der fractionirten Destillation und sammelt den nach öfter wiederholter Fraction constant zwischen 80⁰ und 85⁰ siedenden Antheil für sich auf; derselbe besteht der Hauptsache nach aus Benzol, enthält aber noch geringe

Beimischungen von Paraffinen, Olefinen und Acetylenkohlenwasserstoffen; um dieselben zu entfernen, bringt man es durch starkes Abkühlen zum Erstarren und presst es aus, wodurch es von den flüssig bleibenden fremden Bestandtheilen befreit wird. Durch mehrfache Wiederholung dieses Verfahrens erhält man fast ganz reines Benzol.

Sehr reines Benzol erhält man, wenn man 1 Theil Benzoësäure mit 3 Theilen gelöschtem Kalk destillirt:

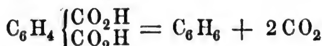


$$C_6H_5CO_2H = C_6H_6 + CO_2$$

eine Bildungsweise, die ganz entsprechend der des Sumpfgases aus Essigsäure ist.

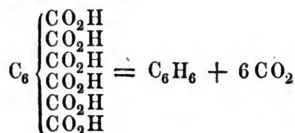
Wie die Benzoësäure verhalten sich alle aromatischen Säuren, die sich vom Benzol dadurch ableiten, dass Wasserstoffatome durch Carboxyl ersetzt sind:

Phtalsäure



$$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases} = C_6H_6 + 2\,CO_2$$

Mellithsäure



$$C_6\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\\CO_2H\\CO_2H\\CO_2H\\CO_2H\end{cases} = C_6H_6 + 6\,CO_2$$

Substitutionsproducte des Benzols.

Monochlorbenzol, C_6H_5Cl. Die Chlorsubstitutionsproducte des Benzol erhält man durch Einleiten von Chlor in Benzol, in dem etwas Jod aufgelöst ist. Das Monochlorbenzol, das sich bei dieser Reaction zuerst bildet, ist eine farblose, nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit, die bei 138° siedet. Dieselbe Verbindung bildet sich durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Phenol.

Das Chlorbenzol verändert sich nicht beim Erhitzen mit Silbersalzen, mit Kaliumacetat oder einer weingeistigen Ammoniak- oder Aetzkalilösung. Wasserstoff im Entstehungszustande führt es wieder in Benzol über.

Bei weiterer Einwirkung von Chlor auf Benzol hat man

die folgenden Producte erhalten, welche bei gewöhnlicher Temperatur feste, weisse, krystallinische Körper sind:

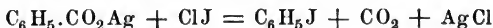
		Schmelzpunkt	Siedepunkt
Dichlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$	53°	171°
Trichlorbenzol	$C_6H_3Cl_3$	17°	206°
Tetrachlorbenzol	$C_6H_2Cl_4$	139°	240°
Pentachlorbenzol	C_6HCl_5	74°	272°
Hexachlorbenzol	C_6Cl_6	226°	326°

Das Hexachlorbenzol wird auch erhalten, wenn man Dämpfe von Chloroform, $CHCl_3$, oder Tetrachloräthylen, C_2Cl_4, durch eine rothglühende Röhre leitet.

Monobrombenzol, C_6H_5Br, bildet sich langsam, wenn man ein Gemisch von Brom und Benzol längere Zeit stehen lässt. Es ist eine dem Chlorbenzol ähnliche Flüssigkeit, die bei 154° siedet.

Erhitzt man Benzol mit überschüssigem Brom, so erhält man die verschiedenen höher bromirten Substitutionsproducte, welche gleich den oben aufgeführten Chlorsubstitutionsproducten bei gewöhnlicher Temperatur feste und krystallinische Körper sind.

Monojodbenzol, C_6H_5J. Jod wirkt für sich allein auf Benzol auch beim Erhitzen nicht ein; setzt man aber Jodsäure hinzu, so entstehen jodirte Benzole. Die Wirkung der Jodsäure beruht darauf, dass der Sauerstoff dieser Säure dem Benzol Wasserstoff entzieht, an dessen Stelle dann Jod tritt; nebenbei bildet sich stets eine beträchtliche Menge von Kohlendioxid, indem ein Theil des Benzols durch Oxydation gänzlich zerstört wird. Das Monojodbenzol ist eine anfangs farblose, bald aber sich röthlich färbende Flüssigkeit, welche bei 185° siedet und sich in ihrem chemischen Verhalten dem Chlorbenzol ganz analog zeigt. Leicht erhält man diese Verbindung, wenn man ein Diazobenzolsalz mit Jodwasserstoff zersetzt. Jodsubstitutionsproducte des Benzols entstehen auch, wenn man Silberbenzoat mit Chlorjod behandelt:



$$C_6H_5.CO_2Ag + ClJ = C_6H_5J + CO_2 + AgCl$$

Fluorbenzol, C_6H_5F, wird durch Destillation der Fluorbenzoësäure mit Kalk erhalten, und ist eine krystallinisch schuppige Masse, die bei 40° schmilzt und bei 180° siedet; es besitzt einen starken dem Benzol ähnlichen Geruch.

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$. Benzol löst sich in concentrirter Salpetersäure und heftiger Erwärmung auf; verdünnt man dann mit Wasser, so fällt Nitrobenzol als schwere Flüssigkeit aus:



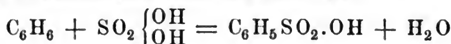
$$C_6H_6 + NO_2.OH = C_6H_5NO_2 + H_2O$$

Es ist eine gewöhnlich dunkelgelb gefärbte, im reinen Zustande aber fast farblose Flüssigkeit, die bei 220^0 siedet, brennend süss schmeckt und eigenthümlich bittermandel- und zugleich zimmtähnlich riecht.

Dinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$, bildet sich, wenn man die vorige Verbindung mit Salpetersäure erhitzt oder wenn man Benzol mit einem Gemisch von concentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure zusammenbringt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in langen, glänzenden, farblosen Nadeln, die bei 86^0 schmelzen.

Die Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Benzols geben mit concentrirter Salpetersäure ebenfalls Nitroproducte.

Benzolsulfosäure, $C_6H_5SO_3H$. Benzol löst sich in concentrirter Schwefelsäure beim Schütteln auf:



$$C_6H_6 + SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = C_6H_5SO_2.OH + H_2O$$

Verdünnt man die Lösung mit Wasser und neutralisirt mit Bleicarbonat oder Baryumcarbonat, so wird die überschüssige Schwefelsäure abgeschieden, während die leicht löslichen Sulfosalze obiger Metalle in Lösung bleiben. Zersetzt man dieselben mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure, so erhält man eine Lösung, aus der sich beim Abdampfen die reine Säure in farblosen, kleinen Tafeln absetzt, welche an der Luft zerfliessen.

Das Chlorid dieser Säure, $C_6H_5SO_2Cl$, bildet sich, wenn man ihr Natriumsalz mit Phosphorchlorid mischt; es ist ein farbloses, bei 246^0 siedendes Oel, das durch kochendes Wasser wieder in Benzolsulfosäure verwandelt wird. Ammoniak führt es in Benzolsulfamid, $C_6H_5SO_2.NH_2$, über, das in farblosen Blättchen krystallisirt.

Benzoldisulfosäure, $C_6H_4(SO_3H)_2$, erhält man, wenn man die vorige Verbindung mit rauchender Schwefelsäure erwärmt. Es ist eine krystallinische, zerfliessliche Masse; ihr Baryumsalz ist leicht in Wasser löslich, das Bleisalz etwas schwieriger.

Benzolsulfoxid, Sulfobenzid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} SO_2$, entsteht, wenn man Benzol langsam mit Schwefeltrioxid mischt; es ist ein fester, in Wasser wenig löslicher Körper, der aus Alkohol in rhombischen Tafeln krystallisirt.

Benzolschweflige Säure, $C_6H_5SO_2H$. Behandelt man eine ätherische Lösung von Benzolsulfochlorid mit Natriumamalgam, so erhält man das Natriumsalz dieser Säure, aus dem man durch Salzsäure die benzolschweflige Säure abscheidet. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht löslich und krystallisirt in grossen, farblosen, stark glänzenden Prismen. Sie oxydirt sich sehr leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft und geht in Benzolsulfosäure über.

Die Substitutionsproducte der Benzolsulfosäure erhält man durch Behandeln der Substitutionsproducte des Benzols mit Schwefelsäure.

Amidobenzol, Anilin, $C_6H_5NH_2$.

Nitrobenzol wird durch reducirende Körper leicht in Anilin verwandelt:



$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

Um diese Reaction im Kleinen auszuführen, bringt man es mit Zink und Schwefelsäure, oder Zinn und Salzsäure zusammen und erwärmt gelinde; unter ziemlich heftiger Reaction löst sich das Nitrobenzol auf, indem sich ein Anilinsalz bildet. Auch durch Erwärmen von Nitrobenzol mit Natronlauge und Arsentrioxd oder Traubenzucker, sowie durch Einwirkung von einer alkoholischen Ammoniumsulfidlösung auf Nitrobenzol wird Anilin gebildet:



$$C_6H_5NO_2 + 3H_2S = C_6H_5NH_2 + 2H_2O + 3S$$

Anilin ist auch im schweren Steinkohlentheeröl enthalten.

Ferner erhält man Anilin, wenn man Indigo oder verschiedene Derivate desselben mit Aetzkali destillirt; vermittelst dieser Reaction wurde es zuerst aufgefunden. (Anil ist der portugiesische Name für Indigo.)

Das Anilin wird fabrikmässig dargestellt; man mischt das Nitrobenzol mit Essigsäure und setzt dieser Lösung allmählich

Eisendrehspäne zu, wobei sich zuletzt eine halbfeste Masse bildet, welche man mit Kalk versetzt und aus eisernen Retorten destillirt. Das Anilin des Handels, gewöhnlich Anilinöl genannt, ist keine reine Verbindung, sie enthält mehr oder weniger Toluidin und andere Basen.

Das reine Anilin ist frisch bereitet eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft braun färbt; es siedet bei 181°; besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch. In Wasser ist es wenig löslich, löst sich aber leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Es verbindet sich mit Säuren zu Salzen, die meistens schön krystallisiren.

Das Hydrochlorat oder salzsaure Anilin, $C_6H_5NH_2 . HCl$, krystallisirt in Nadeln und ist ohne Zersetzung flüchtig; es verbindet sich mit Platinchlorid zu der Verbindung $2(C_6H_5NH_2ClH) + PtCl_4$, die in Wasser ziemlich löslich ist, sich aber nicht in Aether löst und in gelben Nadeln krystallisirt. Auch mit Zinnchlorid, Zinkchlorid und anderen Metallchloriden bildet es Doppelsalze. Das Nitrat, $C_6H_5NH_2 . NO_3H$, bildet grosse rhombische Krystalle. Das Sulfat, $2(C_6H_5NH_2)SO_4H_2$, ist ziemlich löslich in Wasser, viel weniger in Alkohol und in Aether unlöslich.

Das Anilin und seine Salze werden durch oxydirende Körper leicht verändert, wobei eigenthümliche Farbenreactionen auftreten. Versetzt man seine wässerige Lösung mit einer Chlorkalklösung, so entsteht eine tiefviolette Färbung, die bald in ein schmutziges Roth übergeht. Mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumchromat zusammengebracht, nimmt es eine rein blaue Farbe an, die aber bald wieder verschwindet. Löst man Anilin in Salzsäure und setzt Kaliumchlorat zu, so entsteht eine ähnliche Färbung; dieselbe verschwindet ebenfalls rasch, unter Abscheidung eines schmutzig grünen Niederschlags.

Wie das Ammoniak und die Monamine der Alkoholradicale vereinigt sich das Anilin mit den Jodiden und Bromiden der Alkoholradicale, indem sich das jod- oder bromwasserstoffsaure Salz eines Anilins bildet, das an der Stelle eines Wasserstoffatoms ein Alkoholradical enthält. Bringt man durch Alkalien daraus abgeschiedene Basen wieder mit einem Jodid zusammen, so wird das zweite Wasserstoffatom der Gruppe NH_2 durch das Alkoholradical ersetzt und die so gebildeten Körper vereinigen sich wieder mit Jodiden zu Ammoniumver-

bindungen, welche durch Alkalien nicht zersetzt werden, wohl aber durch feuchtes Silberoxid, unter Bildung stark alkalischer nicht flüchtiger Hydroxide. Das Anilin verhält sich also den Aminen sehr analog, weshalb man es auch Phenylamin nennt und mit Phenyl die einwerthige Gruppe C_6H_5 bezeichnet.

Methylanilin, $C_6H_5N\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right.$. Methyljodid wirkt mit Anilin zusammengebracht heftig darauf ein, unter starker Erhitzung bildet sich das jodwasserstoffsaure Salz dieser Base. Das Methylanilin ist eine farblose, dem Anilin sehr ähnliche Flüssigkeit, welche bei 192⁰ siedet. Es bildet sich auch, wenn man salzsaures Anilin mit Methylalkohol unter starkem Druck erhitzt.

Aethylanilin siedet bei 204⁰ und Diäthylanilin bei 213⁰. Das in Wasser leicht lösliche Triäthylphenylammoniumhydroxid, $C_6H_5(C_2H_5)_3OH$, reagirt stark alkalisch und zerfällt beim Erhitzen in Wasser, Aethylen und Diäthylanilin.

Phenylanilin oder Diphenylamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, bildet sich beim Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin unter Druck. Es bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 45⁰, siedet bei 310⁰ und riecht angenehm blumenartig. Mit concentrirten Säuren verbindet es sich zu Salzen, die durch Wasser schon vollständig zerlegt werden. Durch Salpetersäure wird es intensiv blau gefärbt.

Anilide. Wie die Ammoniumsalze vieler Säuren sich durch Austritt von Wasser in Amide umwandeln, so entstehen durch dieselbe Reaction aus den Anilinsalzen die Anilide.

Formanilid, $C_6H_5N\left\{\begin{matrix}COH\\H\end{matrix}\right.$, bildet sich beim Erwärmen von Anilin mit Aethylformiat, sowie wenn man Oxalsäure mit Anilin rasch erhitzt. Es ist ein fester Körper, der bei 46⁰ schmilzt und sich leicht in heissem Wasser löst. Destillirt man es mit Salzsäure, so entsteht Benzonitril, C_6H_5CN.

Acetanilid, $C_6H_5N\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right.$, erhält man durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf Anilin oder durch Erhitzen von essigsaurem Anilin. Es schmilzt bei

106°, siedet bei 292°; ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich aber in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in weissen glänzenden Blättern ab. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in Nitracetanilid, $C_6H_4(NO_2)N\begin{cases}C_2H_3O\\H\end{cases}$. Durch Einwirkung von Chlor und Brom erhält man substituirte Acetanilide.

Carbanilamid oder Phenylharnstoff, $C_6H_5.N_2H_3.CO$, wird durch Einwirkung von Cyansäuredampf auf kaltgehaltenes Anilin oder durch Eindampfen einer Lösung von Anilinsulfat und Kaliumcyanat erhalten. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich; aus heisser wässeriger Lösung krystallisirt es in weissen Nadeln.

Carbanilid oder Diphenylharnstoff, $(C_6H_5)_2.N_2H_2.CO$, entsteht neben Ammoniak und Cyanursäure, wenn man die vorige Verbindung erhitzt, sowie durch Einwirkung von Carbonylchlorid auf Anilin und ferner, wenn man Anilin mit Harnstoff erhitzt:



$$2C_6H_5NH_2 + CO(NH_2)_2 = CO\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases} + 2NH_3$$

Es bildet seidenglänzende, weisse Krystalle; ist unlöslich in Wasser und unzersetzt flüchtig. Lässt man Chlorkohlensäureäther auf Anilin einwirken, so erhält man den Aethyläther der Carbanilsäure oder Phenylurethan, $C_6H_5N\begin{cases}CO_2C_2H_5\\H\end{cases}$, ein grosse Krystalle bildender Körper, der bei 237° siedet. Erhitzt man denselben mit Phosphorpentoxid, so zerfällt er in Aethylalkohol und Carbanil (Phenylcyanat), $C_6H_5N.CO$, eine das Licht auffallend stark brechende Flüssigkeit, die äusserst stechend riecht; sie siedet bei 163°.

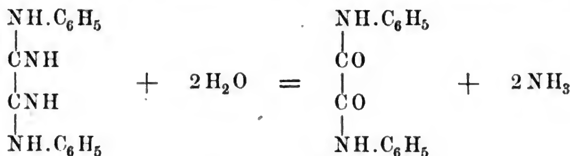
Sulfocarbanilid, $CS\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases}$, bildet sich, wenn eine weingeistige Anilinlösung mit Schwefelkohlenstoff so lange gekocht wird, als noch Schwefelwasserstoff entweicht. Es krystallisirt in irisirenden Blättchen, ist wenig in Wasser, leichter in Alkohol löslich, schmeckt bitter und kann ohne Zersetzung destillirt werden. Erhitzt man es mit Phosphorpentoxid, so destillirt Sulfocarbanil oder Phenylsenföl, $C_6H_5N.CS$, eine farblose, dem gewöhnlichen Senföle sehr ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 222° siedet.

Oxanilid, $(C_6H_5)_2.N_2H_2.C_2O_2$, bildet sich neben Formanilid beim Erhitzen des oxalsauren Anilins. Glänzende Krystalle, die bei 245⁰ schmelzen, beim Erhitzen sublimiren und in Wasser unlöslich sind. Erhitzt man Anilin mit einem Ueberschusse von Oxalsäure, so bildet sich die in Wasser lösliche, einbasische Oxanilsäure, $C_6H_5N\begin{cases}H\\C_2O_2.OH\end{cases}$.

Cyananilid, $C_6H_5N\begin{cases}CN\\H\end{cases}$. Wird durch Einleiten von Cyanchlorid in eine ätherische Lösung von Anilin erhalten und ist eine amorphe, röthliche Masse. Leitet man Cyanchlorid in reines Anilin, so bildet sich **Melanilin** oder Diphenylguanidin, $(C_6H_5)_2CN_3H_3$, eine schwache Base, die krystallisirbare Salze bildet. Ein damit isomeres Diphenylguanidin entsteht unter Bildung von Ammoniak, wenn man salzsaures Guanidin mit Anilin gelinde erwärmt. Der Isomerismus dieser zwei Körper muss darauf beruhen, dass die zwei Phenylgruppen in Guanidin, $CNH\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$, an verschiedenen Stellen Wasserstoff ersetzen.

Carbotriphenyltriamin oder **Triphenylguanidin**, $CNH\begin{cases}NH.C_6H_5\\N(C_6H_5)_2\end{cases}$, ist eine einsäurige Base, welche sich durch Einwirkung von Tetrachlormethan, CCl_4, auf Anilin bildet. Es ist ein krystallisirter, in Wasser unlöslicher Körper, dessen Salze gut krystallisiren.

Cyananilin, $C_2(NH)_2(NHC_6H_5)_2$. Leitet man Cyangas in eine Lösung von Anilin in Weingeist, so scheidet sich nach längerem Stehen diese Verbindung krystallinisch ab. Es bildet krystallisirbare Salze; mit wässerigen Säuren erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von Oxamid, Oxanilid und Ammoniak, z. B.:



Sulfanilsäure, $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases}$. Diese starke einbasische Säure entsteht durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Anilin. Sie ist schwer in kaltem Wasser löslich; aus heissem krystallisirt sie in rhombischen Tafeln mit einem

Molecül Krystallwasser. Sie bildet in Wasser lösliche und schön krystallisirende Salze.

Substituirte Aniline.

Monochloranilin, $C_6H_4ClNH_2$, erhält man, indem man das durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf Chlorbenzol entstandene Nitrochlorbenzol mit einem Reductionsmittel behandelt; es ist in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in heissem, aber leicht in Weingeist und krystallisirt in glänzenden Octaëdern. Es ist eine schwache Base, die krystallisirbare Salze bildet.

Dichloranilin, $C_6H_3Cl_2NH_2$, und Trichloranilin, $C_6H_2Cl_3NH_2$, sind ebenfalls feste Körper, dieselben haben keine basischen Eigenschaften mehr, da dieselben durch den Eintritt von Chlor aufgehoben worden sind. Trichloranilin bildet sich auch neben kleinen Mengen der beiden anderen, wenn Chlor auf Anilin einwirkt. Der grösste Theil des Anilins verwandelt sich bei dieser Reaction in eine theerartige Masse.

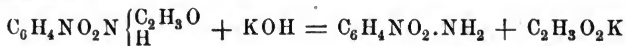
Bromanilin, $C_6H_4BrNH_2$, erhält man aus Brombenzol auf analoge Weise, wie das Chloranilin, dem es sehr ähnlich ist; Dibrom und Tribromanilin bilden sich durch directe Einwirkung von Brom auf Anilin und auch, wenn man Nitrobenzol mit Bromwasserstoff erhitzt; bei dieser Reaction wird Brom frei, welches substituirend auf das gebildete Anilin wirkt:



$$C_6H_5NO_2 + 6\,HBr = C_6H_5NH_2 + 3\,Br_2 + 2\,H_2O$$

Jodanilin, C_6H_4J,NH_2, bildet sich leicht, wenn man Jod mit Anilin zusammenbringt; aber nicht beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Jodwasserstoff, da freies Jod zwar auf Anilin aber nicht auf dessen Salze substituirend wirkt. Es krystallisirt in weissen Prismen und ist eine schwache Base.

Nitranilin, $C_6H_4NO_2.NH_2$. Diese Verbindung bildet sich nicht, wenn man Anilin mit concentrirter Salpetersäure behandelt. Um es darzustellen, nitrirt man Acetanilid oder andere Anilide und zersetzt die Verbindung durch Kochen mit Kalilauge:



$$C_6H_4NO_2N\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right. + KOH = C_6H_4NO_2.NH_2 + C_2H_3O_2K$$

Es krystallisirt in langen gelben Nadeln oder Tafeln, die bei

141° schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren. Durch Reductionsmittel wird es in Diamidobenzol verwandelt.

Paranitranilin. Diese mit der vorigen isomere Verbindung erhält man, wenn man Binitrobenzol mit gelind reducirenden Mitteln behandelt; am besten eignet sich dazu eine weingeistige Lösung von Ammoniumsulfid, welches nur die eine Nitrogruppe NO_2 in Amid verwandelt. Es krystallisirt ebenfalls in gelben Nadeln, die aber schon bei 108° schmelzen und beim Erhitzen sehr leicht sublimiren. Wie die vorige Verbindung hat es schwach basische Eigenschaften; ihre Salze werden schon durch Wasser zersetzt. Stärker reducirende Mittel führen es in Paradiamidobenzol über.

Aus dem Paranitranilin hat man eine Reihe Chlor-, Brom- und Jodaniline dargestellt, die mit den oben aufgeführten isomer sind. Man erhält dieselben, indem man das Paranitranilin in eine Diazoverbindung überführt (siehe daselbst); dieselbe durch Kochen mit den entsprechenden Säuren (HCl, HBr, HJ) in substituirte Nitrobenzole überführt und letztere dann reducirt.

Parachlor- und Parabromanilin sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; Parajodanilin krystallisirt in silberglänzenden Blättchen und schmilzt schon bei 25°.

Thioanilin, $S\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases}$. Diese zweisäurige Base entsteht neben Schwefelwasserstoff, wenn man Anilin mit Schwefel erhitzt; vortheilhaft für die Darstellung ist Bleioxid hinzuzusetzen um den gebildeten Schwefelwasserstoff zu zerstören, der sonst weiter zersetzend einwirkt.

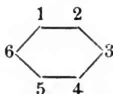
Das Thioanilin krystallisirt aus heissem Wasser in atlasglänzenden, dünnen langen Nadeln; es schmilzt bei 105° und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen. Seine Salze krystallisiren alle ausgezeichnet. Aus ihren Lösungen fällt Kaliumdichromat violette, in Weingeist lösliche Flocken. Erhitzt man Thioanilin mit concentrirter Schwefelsäure, so entsteht eine rothe bis blaue Lösung, die in Wasser gegossen eine prachtvoll rothe Flüssigkeit liefert.

Diamidobenzol, $C_6H_4(NH_2)$, wird durch Reduction des Nitranilins erhalten; es bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 140° und siedet bei 267°. Es ist leicht in Wasser löslich.

Paradiamidobenzol erhält man am besten, wenn man

Binitrobenzol oder Paranitroanilin mit Zinn und Salzsäure reducirt. Aus seinen Salzen durch Basen abgeschieden bleibt es gewöhnlich längere Zeit flüssig und erstarrt erst allmählich zu einer krystallinischen Masse, die bei 63° schmilzt und bei 287° siedet. An der Luft verändert es sich leicht durch Oxydation. Das Paramidobenzol wird im Grossen zur Gewinnung eines schön braunen Farbstoffes dargestellt (vergl. bei Diazoverbindungen).

Was die Constitution dieser zwei Diamidobenzole, sowie der oben erwähnten isomeren substituirten Aniline betrifft, so weiss man, dass die ohne nähere Bezeichnung als Orthoverbindungen anzusehen sind:



und folglich die zwei Seitenketten die Stellung 1,2 haben. Wie später gezeigt werden wird, folgt dies daraus, dass, wenn man Diamidobenzol mit Braunstein und Schwefelsäure oxydirt, es Chinon, $C_6H_4O_2$, liefert (vergl. Seite 383). Die Paraverbindungen dagegen haben die Seitenketten in der Stellung 1,4. (Vergl. Seite 385.)

Cyanbenzol oder Phenylcyanid, $C_6H_5.NC$. Diese zu den Carbylaminen gehörige Verbindung erhält man durch Destillation eines Gemisches von Anilin, Chloroform und weingeistiger Kalilauge. Es ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die im auffallenden Lichte blau, im durchfallenden grün erscheint und bei 160° unter theilweiser Zersetzung siedet. Es riecht durchdringend aromatisch und an Blausäure erinnernd. Durch Säuren wird es zersetzt unter Bildung von Anilin und Ameisensäure. Isomer mit diesem Körper ist das Benzonitril (siehe Benzoësäure).

Azoderivate des Benzols.

Unter dem Einflusse gewisser reducirender Agentien gehen die Nitroderivate des Benzols nicht in Amidoverbindungen,

sondern in sogenannte Azoverbindungen über; dieselben sind Zwischenglieder zwischen den Nitro- und den Amidoverbindungen, sie enthalten zwei Benzolreste, welche durch zwei Stickstoffatome zusammengehalten sind.

Azobenzol, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2$. Man erhält diese Verbindung, wenn man eine weingeistige Lösung von Nitrobenzol mit Aetzkali destillirt; bei dieser Reaction wird der Alkohol zu Aldehyd oxydirt. Ferner entsteht es, wenn man eine Lösung von Nitrobenzol in Weingeist mit Natriumamalgam behandelt. Auch durch Oxydation von salzsaurem Anilin mit Kaliumpermanganat bildet sich etwas Azobenzol. Das Azobenzol krystallisirt in grossen rothen Tafeln, die schwach rosenartig riechen. Es schmilzt bei 66·5° und siedet bei 293°. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Nitroproducte; concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Veränderung; beim Erhitzen bildet sich eine Sulfosäure, $C_{12}H_9N_2.SO_4H$, deren Salze gut krystallisiren, wie die Säure selbst.

Mit Brom verbindet es sich direct zu Bibromazobenzol, $C_{12}H_{10}N_2Br_2$, das in goldgelben Nadeln krystallisirt. Durch reducirende Substanzen, wie Ammoniumsulfid, wird es in Hydrazobenzol, $C_{12}H_{10}N_2H_2$, verwandelt, das sich auch neben Azobenzol bei der Oxydation von salzsaurem Anilin bildet. Das Hydrazobenzol krystallisirt in farblosen Tafeln, die campherartig riechen. Oxydationsmittel führen es wieder in Azobenzol über; durch Mineralsäuren wird es in das isomere Benzidin, $C_{12}H_8(NH_2)_2$, verwandelt (siehe daselbst). Beim Erhitzen zerfällt es in Anilin und Azobenzol.

Diamidoazobenzol oder Diphenin, $C_{12}H_8(NH_2)_2N_2$, ist eine gelbe, krystallisirbare, zweisäurige Base, welche man durch Reduction von Dinitroazobenzol erhält. Stärkere Reductionsmittel spalten es in zwei Molecüle Diamidobenzol.

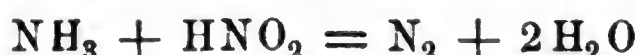
Azoxybenzol, $C_{12}H_{10}N_2O$, entsteht bei der Darstellung des Azobenzols, in der Regel neben demselben, und bildet das Uebergangsglied zwischen dem letzteren und dem Nitrobenzol. Es krystallisirt in langen gelben Nadeln.

Das Verhalten der Azoverbindungen erklärt sich am einfachsten, wenn man denselben folgende Constitutionsformeln giebt:

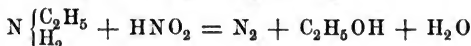
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$
Azobenzol	C_6H_5N $\|\|$ C_6H_5N
Hydrazobenzol	C_6H_5NH $\|$ C_6H_5NH
Azoxybenzol	C_6H_5N $\|$ $>O$ C_6H_5N
Anilin	$C_6H_5NH_2$

Diazoderivate des Benzols.

Diese Verbindungen entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Amidoverbindungen. Wenn diese Säure auf Ammoniak einwirkt, so bilden sich, wie bekannt, Stickstoff und Wasser, und eine ähnliche Zersetzung erleiden die Amine und Amide der Fettkörper:



$$NH_3 + HNO_2 = N_2 + 2\,H_2O$$



$$N\begin{cases}C_2H_5\\H_2\end{cases} + HNO_2 = N_2 + C_2H_5OH + H_2O$$

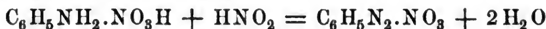
Bei den aromatischen Verbindungen dagegen findet dieser Vorgang in zwei Phasen statt; es wird zuerst kein Stickstoff frei, indem eine complicirte Diazoverbindung entsteht, welche sich indessen sehr leicht unter Entweichen allen Stickstoffs zersetzt. In den Diazoverbindungen ist die Gruppe $C_6H_5N_2$ enthalten, welche folgende Constitution hat:



$$C_6H_5-N=N-$$

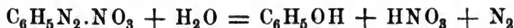
und die, da sie noch eine Verbindungseinheit enthält, die Rolle eines einwerthigen Radicals spielt.

Ihre Bildung aus salpetersaurem Anilin z. B. erklärt sich leicht durch die Gleichung:



$$C_6H_5NH_2.NO_3H + HNO_2 = C_6H_5N_2.NO_3 + 2\,H_2O$$

Mit Wasser erwärmt entweicht der Stickstoff und es entsteht Phenol:



$$C_6H_5N_2.NO_3 + H_2O = C_6H_5OH + HNO_3 + N_2$$

Auf ganz dieselbe Weise wirkt salpetrige Säure auf alle aromatischen Amidoverbindungen ein, man erhält Diazoverbindungen, welche mit Wasser ähnlich zerfallen, wie das Nitrat. Wirkt man aber mit starken Säuren darauf ein, so tritt nicht Hydroxyl ein, sondern das Radical der Säure; man sieht daher, dass die Diazoverbindungen das Mittel an die Hand geben, durch eine glatte Reaction eine grosse Menge von Substitutionsproducten darzustellen und zwar auf verschiedene Weise. Man ist dadurch in den Stand gesetzt, nicht bloss viele isomere Verbindungen darzustellen, sondern auch häufig ist man in der Lage, die nähere Constitution derselben zu erkennen. Wie schon oben erwähnt, kann man so zu zwei Reihen substituirter Benzole gelangen. Leitet man nämlich salpetrige Säure in eine Lösung von Nitranilin, so erhält man Diazonitrobenzol-Nitrat, das mit Salzsäure oder Brom und Jodwasserstoffsäure erhitzt Chlornitrobenzol u. s. w. giebt; durch Reduction erhält man daraus Chloramidobenzol u. s. w. Wendet man aber Paranitranilin an, so erhält man eine Reihe isomerer, substituirter Amidobenzole. Da man nun alle so erhaltenen Körper wieder nitriren und amidiren kann und so zu weiteren Diazoverbindungen gelangen kann, so sieht man, von welcher Wichtigkeit die Diazoverbindungen für die Theorie der chemischen Constitution der aromatischen Verbindungen sind.

Diazobenzolnitrat, $C_6H_5N_2.NO_3$. Zur Darstellung dieser Verbindung übergiesst man einen Ueberschuss von Anilinnitrat mit Wasser und leitet Stickstofftrioxid ein. Das Salz scheidet sich bald in Krystallen aus, von denen man noch mehr erhält, wenn man zu der Lösung ein Gemisch von Alkohol und Aether zufügt. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, die wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Aether sind. Das trockne Salz explodirt beim Erhitzen und durch Stoss mit ausnehmender Heftigkeit.

Diazobenzolsulfat, $C_6H_5N_2.HSO_4$. Zu einer concentrirten Lösung der vorigen Verbindung setzt man verdünnte Schwefelsäure und fügt dann Alkohol und Aether zu. Es bildet farblose Prismen und ist ebenfalls sehr explosiv. Mit Jodwasserstoffsäure behandelt erhält man Jodbenzol in reichlicher Menge. Setzt man zu seiner Lösung eine salzsäurehaltige Lösung von Platinchlorid, so scheidet sich die Verbindung $(C_6H_5N_2Cl)_2 + PtCl_4$ in schön gelben Prismen aus.

Diazobenzolkali, $C_6H_5N_2.OK$. Versetzt man die Lösung eines Diazobenzolsalzes mit concentrirter Kalilauge, so schei-

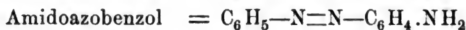
det sich eine gelbe, aromatisch riechende Flüssigkeit aus, die auf dem Wasserbad concentrirt zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die reine Verbindung bildet weisse, glänzende Blättchen und ist leicht in Wasser löslich. Es verpufft beim Erhitzen.

Diazobenzolsilberoxid, $C_6H_5N_2.OAg$, scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung der vorigen Verbindung als grauweisser, höchst explosiver Niederschlag aus.

Diazobenzolhydroxid, $C_6H_5N_2.OH$, erhält man durch Zusatz von Essigsäure zu der Kaliverbindung. Es ist ein gelbes, aromatisch riechendes Oel, das sich nach wenigen Augenblicken unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt.

Diazoamidobenzol, $C_6H_5N_2.HN(C_6H_5)$, entsteht leicht, wenn eine alkoholische Lösung einer Diazobenzolösung auf Anilin einwirkt, und bildet sich auch, wenn man salpetrige Säure in eine kalte Lösung von Anilin und Weingeist einleitet. Auch beim Zusammenbringen von salzsaurem Anilin mit einer schwach alkalischen Nitritlösung erhält man diesen Körper. Es ist in Wasser unlöslich, aus Alkohol krystallisirt es in goldgelben Blättern; es verpufft beim Erhitzen. Mit Säuren geht es keine Verbindungen ein, giebt aber mit salzsäurehaltigem Platinchlorid eine krystallisirte Verbindung, $(C_{12}H_{11}N_3HCl)_2 + PtCl_4$. Sehr eigenthümlich ist die Veränderung, die das Diazoamidobenzol erleidet, wenn man es mit Weingeist und einem Anilinsalz einige Zeit zusammen stehen lässt; es verwandelt sich nämlich in das isomere Amidoazobenzol um, welches bis jetzt noch nicht aus Nitroazobenzol dargestellt worden ist. Diese Verbindung entsteht auch, wenn man salpetrige Säure in eine warme, ziemlich concentrirte weingeistige Anilinlösung einwirken lässt:


Diazoamidobenzol $= C_6H_5—N{=}N—NH.C_6H_5$

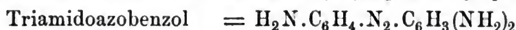

Amidoazobenzol $= C_6H_5—N{=}N—C_6H_4.NH_2$

Das Amidoazobenzol krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln und findet unter dem Namen Anilingelb als Farbstoff Verwendung. Es ist eine schwache Base; seine Salze haben im festen Zustande eine rothe oder violette Färbung; durch Wasser werden dieselben zersetzt.

Phenylenbraun. Unter diesem Namen findet sich ein brauner Farbstoff im Handel, der wegen der schönen Nüancen,

die er giebt, sehr viel in der Wollenfärberei Verwendung findet. Zu seiner Darstellung bereitet man sich eine kalte, verdünnte, neutrale Lösung von salzsaurem Paradiamidobenzol und fügt derselben eine Lösung von Calcium- oder Natriumnitrit zu; die sich abscheidende krystallinische Masse wird in die Salzsäureverbindung übergeführt. Dieselbe ist ein Gemisch von drei Basen, worunter das Triamidoazobenzol die Hauptmenge ausmacht. Die Bildung dieser Verbindung ist ganz entsprechend der des Anilingelbes; das zuerst gebildete Diazodiamidobenzol geht in das isomere Triamidoazobenzol über:

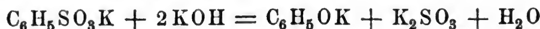

Diazodiamidobenzol $= H_2N.C_6H_4.N_2.NH.C_6H_4.NH_2$


Triamidoazobenzol $= H_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_3(NH_2)_2$

Hydroxylderivate des Benzols oder Phenole.

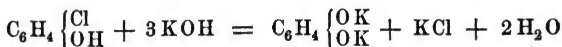
Die Phenole sind alkoholartige Körper, die, wie die wahren Alkohole, ätherartige Verbindungen bilden; sie unterscheiden sich aber von den letzteren dadurch, dass sie bei der Oxydation weder Aldehyde noch Säuren liefern (wie dies schon aus ihrer Constitution hervorgeht), und dass in ihnen der Wasserstoff des Hydroxyls leichter durch Metalle ersetzt werden kann, als in den eigentlichen Alkoholen. Bei den Substitutionsproducten der Phenole, welche an der Stelle von einem oder mehr Wasserstoffatomen Elemente der Chlorgruppe oder Nitroxyl enthalten, findet diese Ersetzung von Wasserstoff noch leichter statt, so dass dieselben sich wie wahre Säure verhalten.

Die Phenole können aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen auf verschiedene Weise entstehen. Die Bildung aus den Amidoverbindungen dadurch, dass man diese in Diazokörper verwandelt und letztere durch Wasser zersetzt, ist schon erwähnt worden. Eine andere allgemeine Bildungsweise ist folgende: man verwandelt die Kohlenwasserstoffe in Sulfosäuren und schmilzt ein Salz derselben mit Aetzkali zusammen, wobei Kaliumsulfit und ein Kaliumphenolat entsteht, aus dem Säuren das Phenol abscheiden:


$$C_6H_5SO_3K + 2KOH = C_6H_5OK + K_2SO_3 + H_2O$$

Die Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducte des Benzols werden, wie wir sahen, von Aetzkali nicht angegriffen,

wohl aber die entsprechenden Substitutionsproducte des Phenols. Aus Jodphenol erhält man auf diese Weise Dihydroxylbenzol:



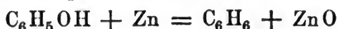
$$C_6H_4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + 3KOH = C_6H_4\begin{cases}OK\\OK\end{cases} + KCl + 2H_2O$$

Phenole entstehen auch leicht, wenn man aromatische Säuren, welche Hydroxyl im Benzolkern enthalten, mit Alkalien erhitzt. Gerade wie unter diesen Umständen Benzoësäure in Benzol und Kohlendioxid zerfällt, zerlegt sich die Salicylsäure oder Hydroxylbenzoësäure in Kohlendioxid und Hydroxylbenzol:



$$C_6H_4OH.CO_2H = C_6H_5OH + CO_2$$

Leitet man die Phenole in Dampfform über erhitzten Zinkstaub, so entstehen die entsprechenden Kohlenwasserstoffe:



$$C_6H_5OH + Zn = C_6H_6 + ZnO$$

Phenol oder Hydroxylbenzol, C_6H_5OH.

Ausser den oben angegebenen Bildungsweisen bildet sich Phenol in reichlicher Menge bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, des Holzes und vieler anderer organischer Körper. Fertig gebildet findet es sich in kleiner Menge im Harn des Menschen und der Grasfresser, sowie auch im Bibergeil (*Castoreum*).

Das Phenol wird fabrikmässig gewonnen und kommt im Handel unter dem Namen Carbolsäure oder Phenylalkohol und auch unter der falschen Bezeichnung Kreosot vor.

Zu seiner Darstellung benutzt man das über 150° siedende schwere Steinkohlentheeröl, das ausser Phenol auch Cressol und andere Homologe enthält. Man behandelt dasselbe mit concentrirter Natronlauge und festem Aetznatron; der sich ausscheidende Krystallbrei wird in Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure zersetzt. Das sich ausscheidende unreine Phenol wird mit einer zu seiner Lösung unzureichenden Menge Natronlauge behandelt, wodurch hauptsächlich das Phenol in Lösung geht. Man setzt diese Lösung der Luft aus, um noch vorhandene Beimischungen, die leicht oxydirbar sind, als Theer abzuscheiden. Aus der klaren Lösung scheidet man das Phenol durch Salzsäure ab, trocknet es über Calciumchlorid und unterwirft es der fractionirten Destillation. Aus dem unter

190° Uebergehendem scheidet sich beim Erkalten das Phenol in Krystallen ab.

Das reine Phenol krystallisirt in langen, farblosen Nadeln. Es schmilzt bei 42° und siedet bei 184°. Es riecht eigenthümlich und schmeckt brennend und ätzend. Mit Wasser verbindet es sich zu einem krystallisirten Hydrate, $2(C_6H_6O) + H_2O$, das beim Destilliren in Wasser und Phenol zerfällt. Reines Phenol ist an der Luft unveränderlich; das gewöhnlich im Handel vorkommende zieht an der Luft Wasser an und zerfliesst zu einer röthlichen Flüssigkeit.

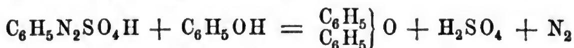
Das Phenol findet vielfach Verwendung zum Conserviren des Holzes und als Desinfectionsmittel, da es die Eigenschaft hat, Fäulniss zu verhindern.

Phenolmethyläther, $C_6H_5OCH_3$, oder Anisol entsteht beim Erhitzen von Phenol, Aetzkali und Methyljodid, sowie wenn Anissäure, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OCH_3\\CO_2H\end{matrix}\right.$, mit Aetzbaryt destillirt wird. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die aromatisch riecht und bei 152° siedet. Wird sie mit Jodwasserstoffsäure auf 130° erhitzt, so bilden sich Phenol und Methyljodid.

Dieser Verbindung sehr ähnlich ist der auf analoge Weise dargestellte Phenoläthyläther oder Anethol, $C_6H_5OC_2H_5$, welcher bei 172° siedet.

Aethylendiphenol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5O\\C_6H_5O\end{matrix}\right\}C_2H_4$, bildet sich beim Erhitzen von Aethylenbromid mit Kaliumphenat. Aus Aether krystallisirt es in glänzenden Blättchen, die bei 98·5° schmelzen und in Wasser unlöslich sind.

Diphenyläther, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O$, entsteht durch Einwirkung von Phenol auf Diazobenzolsulfat:



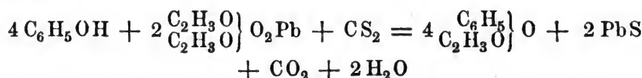
$$C_6H_5N_2SO_4H + C_6H_5OH = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O + H_2SO_4 + N_2$$

Es ist eine farblose, feste Masse von angenehm aromatischem Geruche, welche bei 28° schmilzt und bei 246° siedet. Dieser Aether ist eine ausserordentlich beständige Verbindung; durch glühenden Zinkstaub wird er nicht reducirt; Chromsäure ist ohne Einwirkung darauf und beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure wird er nicht verändert.

Destillirt man Phenol mit Phosphorpentachlorid, so bildet sich neben Chlorbenzol das feste krystallinische Phosphorsäure-Phenol, $(C_6H_5)_3PO_4$.

Phenylphosphorsäure, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}PO_4$, und Diphenylphosphorsäure erhält man durch Einwirkung von Phosphorpentoxid auf Phenol.

Essigsäurephenol, $C_6H_5OC_2H_3O$, bildet sich, wenn man Phenol mit Acetylchlorid behandelt und auch, wenn man Phenol mit entwässertem Bleizucker und Schwefelkohlenstoff erhitzt:



$$4\,C_6H_5OH + 2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O_2Pb + CS_2 = 4\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + 2\,PbS + CO_2 + 2\,H_2O$$

Es ist eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei 200° siedet und die denselben Brechungsexponenten wie deutsches Natronglas hat; taucht man eine solche Glasröhre in die Flüssigkeit, so wird sie unsichtbar.

Benzolsulfhydrat oder Thiophenol, C_6H_5SH, bildet sich sowohl, wenn man Benzolsulfochlorid mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt, als auch durch Einwirkung von Phosphorsulfid auf Phenol.

Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit durchdringend widerlichem Geruch, welche bei 165° siedet. Gegen Metallsalze verhält sie sich wie Mercaptan.

Benzolsulfid, $C_6H_5.S.C_6H_5$, bildet sich neben der vorigen Verbindung bei ihrer Darstellung aus Phosphorsulfid und auch, wenn man benzolsulfosaures Natrium der Destillation unterwirft. Es riecht unangenehm lauchartig und siedet bei 292°. Salpetersäure verwandelt es in Sulfobenzid.

Benzolbisulfid, $C_6H_5.S_2.C_6H_5$. Dieser Körper ist das erste Oxydationsproduct des Benzolsulfhydrates; er entsteht daraus, wenn man es mit verdünnter Salpetersäure erwärmt. Es bildet weisse, glänzende Nadeln. Wasserstoff im Entstehungszustande führt es wieder in Benzolsulfhydrat über; durch anhaltendes Erhitzen mit Salpetersäure wird es zu Benzolsulfosäure oxydirt.

Phenolsulfosäure, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}SO_3H\\OH\end{matrix}\right.$. Man kennt zwei isomere Säuren von dieser Zusammensetzung, welche beide durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Phenol entstehen. Lässt man ein Gemisch dieser beiden Körper bei ge-

wöhnlicher Temperatur stehen, so bildet sich fast ausschliesslich Metaphenolsulfosäure und nur wenig Paraphenolsulfosäure; erwärmt man aber, so nimmt die letztere zu und erhitzt man längere Zeit auf 100° bis 110°, so ist schliesslich nur die Parasulfosäure vorhanden.

Um die reinen Säuren zu erhalten, stellt man die in Wasser unlöslichen basischen Bleisalze dar, zersetzt dieselben durch Schwefelwasserstoff und überlässt die vorher auf dem Wasserbade concentrirten Lösungen der freiwilligen Verdunstung; die Säuren scheiden sich in nadelförmigen Krystallen aus; die Metasäure ist gewöhnlich mit Parasäure gemischt, da sie beim Erwärmen in wässeriger Lösung sich leicht in letztere umsetzt. Sie unterscheiden sich von einander durch ihr Verhalten gegen schmelzendes Aetzkali, wobei die Metasulfosäure Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$, und die Parasäure das isomere Resorcin giebt; ferner sind die Salze der letzteren weniger löslich in Wasser und krystallisiren in anderen Formen, als die der Metasäure.

Phenoldisulfosäure, $C_6H_3\begin{cases}(SO_3H)_2\\OH\end{cases}$, bildet sich, wenn man Phenol mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure längere Zeit erwärmt; man verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit Baryumcarbonat und erhält durch Eindampfen der Lösung das Baryumsalz in schön ausgebildeten prismatischen Krystallen, $C_6H_3\begin{cases}(SO_3)_2Ba\\OH\end{cases} + 4H_2O$. Die mit Schwefelsäure daraus abgeschiedene freie Säure krystallisirt in kleinen Nadeln und ist sehr löslich in Wasser. Phenoldisulfosäure entsteht auch, wenn man Diazobenzolsulfat mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Die Lösung der freien Säure, sowie die ihrer Salze, färben sich mit Eisenchlorid rubinroth. Schmilzt man sie mit Aetzkali, so entsteht Resorcin.

Nitroderivate des Phenols.

Mononitrophenol, $C_6H_4\begin{cases}OH\\NO_2\end{cases}$. Wenn man in kalte, verdünnte, 20procenthaltige Salpetersäure krystallisirtes Phenol einträgt, so bilden sich zwei isomere Nitrophenole, die man durch Destillation in einem Dampfstrome trennen kann.

Das Orthonitrophenol, welches dabei im Destillationsgefässe zurückbleibt, krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen Nadeln, welche sich am Lichte roth färben. Es schmilzt bei 110° und ist bei höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig; es ist geruchlos.

Das leichter flüchtige Nitrophenol ist in Wasser wenig löslich, leichter in Alkohol und krystallisirt in langen, durchsichtigen, schwefelgelben Prismen. Es besitzt einen aromatischen Geruch und süssen Geschmack, schmilzt bei 45° und siedet bei 214°.

Die Lösungen der beiden Nitrophenole reagiren sauer. Beide treiben aus den alkalischen Carbonaten Kohlendioxid aus und bilden gut krystallisirende Salze. Das Silbersalz der Orthoverbindung ist ein scharlachrother Niederschlag, das der anderen ein tief orangerother.

Dinitrophenol, $C_6H_3\begin{cases}OH\\NO_2\\NO_2\end{cases}$, ist ebenfalls in zwei Modificationen bekannt, von welchen aber nur eine genauer untersucht ist. Man erhält letztere durch Einwirkung von gewöhnlicher Salpetersäure auf Phenol oder auf Orthonitrophenol. Es bildet fast farblose Krystalle, die bei 114° schmelzen; es ist eine starke, einbasische Säure.

Trinitrophenol, Pikrinsäure, $C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_3\\OH\end{cases}$. Diese Verbindung ist das Endproduct der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol sowohl, als auf eine grosse Anzahl anderer der aromatischen Gruppe angehöriger oder verwandter Körper, wie Salicin, Indigo, Benzoëharz, Perubalsam, Acaroidharz, Aloe, Seide, Wolle u. s. w. Die Pikrinsäure wird fabrikmässig gewonnen durch Behandlung von krystallisirtem Phenol mit Salpetersäure, bis keine Einwirkung mehr stattfindet. Das reine Trinitrophenol krystallisirt aus Wasser und Weingeist in blassgelben Blättern, aus Aether bei langsamem Verdunsten in gelben Säulen. Es schmilzt bei 122·5° und lässt sich durch vorsichtiges Erhitzen kleiner Mengen sublimiren, aber bei raschem Erhitzen verpufft es. Es besitzt einen intensiv bitteren Geschmack; in kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in heissem; diese Lösungen färben Seide und Wolle ächt gelb, weshalb die Pikrinsäure als Farbstoff sehr viel verwendet wird. Die Pikrinsäure wird durch eine Lösung von Chlorkalk

leicht zersetzt unter Bildung von Chlorpikrin (siehe Seite 129) und Chloranil (siehe Seite 415).

Die Salze der Pikrinsäure sind meistens gelb gefärbt und krystallisiren gut; beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Explosion.

Kaliumpikrat, $C_6H_2(NO_2)_3OK$, krystallisirt in langen, glänzenden Nadeln; es ist wenig in Wasser löslich; beim Erhitzen sowohl als durch Stoss explodirt es mit grosser Heftigkeit und findet daher als Sprengmittel Verwendung. Das Natrium-, Ammonium-, Baryum- und Silberpikrat sind leicht in Wasser löslich.

Aethylpikrat, $C_6H_2(NO_2)_3OC_2H_5$, bildet sich beim Erhitzen von trocknem Silberpikrat mit Aethyljodid. Es krystallisirt in langen, blassgelben Nadeln, die beim Erhitzen erst schmelzen und sich dann unter schwacher Verpuffung zersetzen.

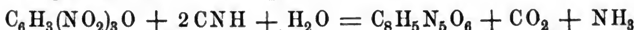
Wird Pikrinsäure mit Phosphorpentachlorid erwärmt, so bildet sich Trinitrochlorbenzol, $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, ein fester, gelber, angenehm riechender Körper, der schon durch Wasser in Salzsäure und Pikrinsäure zersetzt wird. Diese Verbindung, die auch Pikrylchlorid genannt wird, zeigt also ganz das Verhalten eines Säurechlorides und unterscheidet sich dadurch ganz und gar von dem Chlorbenzol, dessen Trinitroderivat es ist. Es zeigt dies, wie sehr der Charakter einer aromatischen Verbindung modificirt wird, wenn Wasserstoff durch das Säureradical NO_2 ersetzt ist.

Pikramid, $C_6H_2(NO_2)_3NH_2$, wird durch Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf die vorhergehende Verbindung erhalten oder wenn man Aethylpikrat mit Ammoniak in alkoholischer Lösung zusammenbringt; aus heissem Eisessig krystallisirt es in glänzend gelben Tafeln, die bei 187^0 schmelzen. Beim stärkeren Erhitzen zersetzt es sich ohne Explosion, und mit Kalilauge gekocht geht es unter Ammoniak-Entwicklung in Kaliumpikrat über.

Die Pikrinsäure verbindet sich mit vielen flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen zu gut krystallisirten Verbindungen und wird häufig benutzt, um solche aus Gemischen abzuscheiden sowohl, als zum Nachweis derselben, da viele dieser Verbindungen sich durch charakteristische Krystallformen oder Farbe auszeichnen. So scheiden sich aus einer heissgesättigten Lösung von Pikrinsäure in Benzol blassgelbe, durchsichtige Kry-

stalle, $C_6H_6 + C_6H_2(NO_2)_3OH$, aus, welche bei 149⁰ schmelzen, sich in Weingeist und Aether ohne Zersetzung lösen, aber der Luft ausgesetzt unter Entweichen des Benzols zerfallen.

Bringt man Pikrinsäure mit Kaliumcyanidlösung zusammen, so färbt sich die Lösung tiefroth, indem das Kaliumsalz einer eigenthümlichen Säure entsteht, welche Isopurpursäure oder Pykrocyaminsäure genannt wird; ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:



$$C_6H_3(NO_2)_3O + 2CNH + H_2O = C_8H_5N_5O_6 + CO_2 + NH_3$$

Im freien Zustande ist die Säure nicht bekannt, aber eine grosse Reihe von Salzen sind dargestellt.

Kaliumisopurpurat, $C_8H_4N_5O_5K$, bildet braunrothe Schuppen mit grünem Metallglanz und löst sich in Wasser und Alkohol mit intensiv rother Farbe. Beim Erhitzen explodirt es. Durch Säuren wird es zersetzt; die Flüssigkeit nimmt einen stechenden Geruch an, setzt braune Flocken ab und die braungelbe Lösung hinterlässt beim Abdampfen eine amorphe Masse. Das Ammoniumsalz, $C_6H_4N_5O_5NH_4$, hat die grösste Aehnlichkeit mit Murexid (siehe Seite 300). Das Baryumsalz ist ein in heissem Wasser ziemlich löslicher, zinnoberrother Niederschlag.

Amidoderivate des Phenols.

1,2 Orthoamidophenol, $C_6H_4\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases}$, wird aus dem Orthonitrophenol durch Reduction mit Zink und Salzsäure erhalten. Es bildet ein braunrothes, krystallinisches Pulver, das beim Erhitzen unter theilweiser Zersetzung in weissen Nadeln sublimirt. Es ist eine schwache Base und bildet krystallisirte Salze.

1,3 Amidophenol, das auf dieselbe Weise aus dem flüchtigen Nitrophenol erhalten wird, krystallisirt in farblosen, rhombischen Tafeln und ist sehr leicht sublimirbar und ebenfalls schwache Base.

Diamidophenol, $C_6H_3OH\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$, ist noch in ganz reinem Zustande bekannt.

Dinitroamidophenol oder Pikraminsäure,

$C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_2\\NH_2\\OH\end{cases}$. Man erhält das Ammoniumsalz dieser Säure, wenn man eine Lösung von Ammoniumpikrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Säuren scheiden daraus die Pikraminsäure ab, welche in rothen, glänzenden Nadeln krystallisirt, welche bei 165° schmelzen. Die rothgefärbten Salze dieser Säure sind krystallisirbar.

Diazoverbindungen des Phenols.

Dieselben sind noch wenig untersucht; behandelt man die salzsauren isomeren Amidophenole mit Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist, so erhält man salzsaure Diazophenole.

1,2 Orthodiazophenol-Chlorid, $C_6H_4OHN_2Cl$, krystallisirt in langen, farblosen Nadeln und ist in Alkohol schwer löslich. Die damit isomere Verbindung, aus dem 1,3 Amidophenol erhalten, bildet farblose, in Alkohol ziemlich lösliche Rhomboëder. Beide Verbindungen zersetzen sich auf 100° erhitzt unter Verpuffung; durch concentrirte Jodwasserstoffsäure werden sie in die entsprechenden Jodphenole verwandelt; beim Erhitzen mit Salzsäure entweicht Stickstoff und es bilden sich harzartige Körper, aber keine Chlorphenole; letztere entstehen aber, wenn man die Platindoppelsalze der Diazophenole der trocknen Destillation unterwirft.

Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducte des Phenols.

1,2 Orthomonochlorphenol, $C_6H_4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$, bildet sich als erstes Product der Einwirkung von Chlor auf Phenol, sowie aus Orthodiazophenol, wie oben angegeben. Es krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 41° schmelzen und bei 218° sieden. Es besitzt einen schwachen, aber unangenehmen und sehr anhaftenden Geruch und erzeugt auf der Haut weisse Blasen.

Das damit isomere 1,3 Chlorphenol ist bis jetzt nur aus der Diazoverbindung dargestellt worden; es ist eine dicke, ölige Flüssigkeit, die gegen 180° siedet und eigenthümlich aromatisch riecht.

Dichlorphenol, $C_6H_3\begin{cases}Cl_2\\OH\end{cases}$, entsteht neben Trichlorphenol bei längerer Einwirkung von Chlor auf Phenol. Eine warme Sodalösung entzieht dem Gemisch das Trichlorphenol und lässt das Dichlorphenol im unreinen Zustande als ein unangenehm riechendes Oel zurück. Die reine Verbindung erhält man am besten durch wiederholte Fractionirung und Umkrystallisiren aus Benzol in langen, farblosen Nadeln; es schmilzt bei 43° und siedet bei 209°.

Trichlorphenol, $C_6H_2\begin{cases}Cl_3\\OH\end{cases}$, krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, schmilzt bei 68° und siedet bei 244°. Es riecht unangenehm durchdringend und ist eine starke Säure.

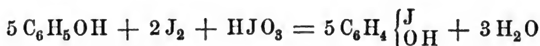
1,3 Monobromphenol, $C_6H_4\begin{cases}Br\\OH\end{cases}$, entsteht, wenn Brom langsam auf kalt gehaltenes Phenol einwirkt. Es ist eine farblose, unangenehm durchdringend riechende Flüssigkeit, die nur unter vermindertem Luftdruck ohne Zersetzung flüchtig ist. Auf der Haut erzeugt es Blasen, wie die Monochlorphenole.

Dibromphenol, $C_6H_3\begin{cases}Br_2\\OH\end{cases}$, bildet sich bei weiterer Einwirkung von Brom auf die vorige Verbindung und bildet glänzend weisse Krystalle, die bei 40° schmelzen und sich schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigen.

Tri-, Tetra- und Pentabromphenol sind ebenfalls krystallisirte, feste Körper.

Monojodphenole. Von denselben sind die drei theoretisch möglichen Modificationen bekannt.

Lässt man ein Gemisch von Jod und Jodsäure auf eine alkalische Phenollösung einwirken, so erhält man ein Gemisch von Ortho- und Metajodphenol:



$$5\,C_6H_5OH + 2\,J_2 + HJO_3 = 5\,C_6H_4\begin{cases}J\\OH\end{cases} + 3\,H_2O$$

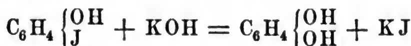
Reines 1,2 Orthojodphenol erhält man auch durch Zersetzung des aus gewöhnlichem Jodanilin dargestellten Diazojodbenzolsulfates. Es bildet flache, glänzende Nadeln, die einen schwachen, aber lange anhaftenden Geruch besitzen. Salpetersäure zersetzt es unter Abscheidung von Jod.

1,3 Metajodphenol ist noch nicht ganz rein dargestellt worden; es ist ein farbloses Oel.

1,4 Parajodphenol wird aus Parajodanilin, analog wie die Orthoverbindung, aus gewöhnlichem Jodanilin erhalten. Es krystallisirt in Nadeln und kann mit rauchender Salpetersäure gekocht werden, ohne Jod abzuscheiden; es bilden sich dabei Nitroverbindungen.

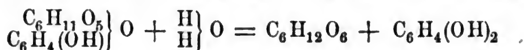
Bihydroxylbenzole oder Bioxybenzole, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$.

Von denselben sind ebenfalls drei isomere Modificationen bekannt, welche den drei Jodphenolen entsprechen und aus denselben durch Einwirkung von schmelzendem Aetzkali erhalten werden können:



$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\J\end{matrix}\right. + KOH = C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + KJ$$

1,2 Orthobioxybenzol oder Hydrochinon. Diese Verbindung bildet sich leicht durch Addition von Wasserstoff zu Chinon (siehe weiter unten). Ferner erhält man es aus dem Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7$, einem Glycosid, das sich in *Arbutus uva ursi* und vielen anderen Pflanzen aus der Familie der Ericineen findet; dasselbe spaltet sich mit verdünnten Säuren behandelt unter Aufnahme von Wasser in Glycose und Hydrochinon:



$$\left.\begin{matrix}C_6H_{11}O_5\\C_6H_4(OH)\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_4(OH)_2$$

Wird Orthojodphenol mit Aetzkali auf 180° erhitzt, so wird es in Hydrochinon verwandelt.

Um Hydrochinon aus Chinon darzustellen, leitet man schweflige Säure in Wasser, in dem Chinon suspendirt ist, bis die Flüssigkeit farblos erscheint und dampft dann zur Krystallisation ein.

Es krystallisirt in rhombischen Säulen, schmilzt bei 177·5° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in glänzenden Blättern, wobei indessen ein Theil in Chinon und Wasserstoff zerfällt.

Durch oxydirende Körper wird es leicht in Chinon übergeführt; Chlorsubstitutionsproducte können deshalb nicht direct aus Hydrochinon erhalten werden, da sich zuerst Chinon

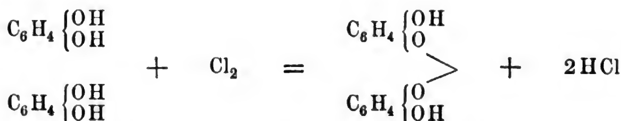
bildet; aber dessen Substitutionsproducte gehen durch Einwirkung von schwefliger Säure wieder in Hydrochinonderivate über.

Das oben erwähnte Arbutin erhält man durch Auskochen der Blätter der Bärentraube; aus der Lösung fällt man durch Bleiessig Gallussäure und andere Körper; das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und eingedampft; das Arbutin scheidet sich in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus; es besitzt einen bittern Geschmack. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Binitroarbutin, welches mit sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht in Glycose und Binitrohydrochinon, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$, zerfällt, das in goldgelben Blättchen krystallisirt; seine wässerige Lösung wird durch Alkalien blau gefärbt.

Chinon, $C_6H_4O_2$. Das Chinon wurde zuerst durch Destillation von Chinasäure (siehe daselbst) mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erhalten. Diamidobenzol und Orthoamidophenol liefern bei gleicher Behandlung dieselbe Verbindung.

Das Chinon sublimirt in goldgelben, glänzenden Nadeln, die bei 116⁰ schmelzen. Es verflüchtigt sich schon langsam bei gewöhnlicher Temperatur und ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig; es riecht eigenthümlich erstickend, dem Jod ähnlich. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, leichter in heissem, sowie in Alkohol und Aether; seine Lösungen haben eine goldgelbe Farbe und färben die Haut braun.

Chinhydron oder grünes Hydrochinon, $\begin{matrix} C_6H_4.OH.O \\ C_6H_4.OH.O \end{matrix}\!>$. Dieser Körper bildet sich, wenn man eine Chinonlösung mit einer ungenügenden Menge schwefliger Säure behandelt, sowie beim Vermischen einer Chinon- oder Hydrochinonlösung. Auch durch unvollständige Oxydation des Hydrochinons wird es erhalten, so z. B., wenn man zu dessen Lösung vorsichtig Chlorwasser setzt:



$$\begin{matrix} C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \\ \\ C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\end{matrix} + Cl_2 = \begin{matrix} C_6H_4\begin{cases}OH\\O\end{cases} \\ > \\ C_6H_4\begin{cases}O\\OH\end{cases}\end{matrix} + 2HCl$$

Das Chinhydron bildet lange, glatte Nadeln, die einen

prachtvoll grünen Metallglanz haben; es riecht schwach nach Chinon, löst sich in heissem Wasser mit braunrother Farbe und krystallisirt beim Erkalten wieder vollständig aus. Durch kochendes Wasser wird es unter Entweichen von Chinon zersetzt. Oxydirende Substanzen verwandeln es in Chinon, reducirende in Hydrochinon.

Durch Einwirkung von Chlor auf Chinon erhält man Substitutionsproducte. Monochlorchinon, $C_6H_3ClO_2$, bildet lange, gelbe Nadeln; durch schweflige Säure geht es in Monochlorhydrochinon, $C_6H_3Cl(OH)_2$, über, das sich auch bildet, wenn man eine Lösung von Chinon in concentrirter Salzsäure verdampft.

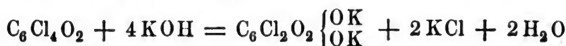
Dichlorchinon, $C_6H_2Cl_2O_2$, krystallisirt in grossen, gelben Prismen, die durch schweflige Säure zuerst in Tetrachlorchinhydron verwandelt werden, das bei weiterer Einwirkung in Dichlorhydrochinon übergeht.

Tri- und Tetrachlorchinon erhält man am besten aus Phenol, das man mit Kaliumchlorat gemischt in verdünnte Salzsäure einträgt. Die so erhaltene rothgelbe Krystallmasse ist ein Gemisch dieser zwei Verbindungen, welche man nur vollständig trennen kann, wenn man sie in gechlorte Hydrochinone überführt und dieselben mit Wasser auskocht, wobei das Trichlorhydrochinon in Lösung geht, während die Tetraverbindung zurückbleibt; durch Oxydation erhält man daraus dann wieder die gechlorten Chinone.

Das Trichlorchinon, $C_6HCl_3O_2$, bildet grosse, gelbe Blätter, die bei 166^0 schmelzen und leicht sublimiren.

Tetrachlorchinon, Chloranil, $C_6Cl_4O_2$. Diese Verbindung entsteht gewöhnlich zusammen mit der vorigen durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat auf viele aromatische Verbindungen (Phenol, gechlorte Phenole, Anilin, Salicylsäure, Salicin, Indigo u. s. w.). Es bildet goldglänzende Schuppen, die in Wasser unlöslich sind, wenig in kaltem, aber leicht in heissem Weingeist sich lösen. Beim Erhitzen sublimirt es. Von concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser wird es nicht angegriffen; erhitzt man es mit Phosphorpentachlorid, so entsteht Hexachlorbenzol, C_6Cl_6; schweflige Säure verwandelt es beim Kochen in Tetrachlorhydrochinon oder Chlorhydranil, $C_6Cl_4(OH)_2$, weisse, in Wasser unlösliche Blättchen.

In warmer verdünnter Kalilauge löst sich das Chloranil mit rother Farbe auf; beim Erkalten setzt sich das Kaliumsalz der Chloranilsäure in purpurfarbenen Nadeln ab:



$$C_6Cl_4O_2 + 4KOH = C_6Cl_2O_2\begin{cases}OK\\OK\end{cases} + 2KCl + 2H_2O$$

Setzt man Schwefelsäure zu einer Lösung dieses Salzes, so scheidet sich die Chloranilsäure, $C_6Cl_2(OH)_2O_2$, in röthlich weissen Blättchen ab, die beim Trocknen mennigroth werden und sich in Wasser mit violettrother Farbe auflösen.

Durch Auflösen von Chloranil in Ammoniak erhält man das Ammoniumsalz der Chloranilaminsäure, $C_6Cl_2O_2\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases}$, welche daraus durch Säuren abgeschieden in diamantglänzenden, fast schwarzen Nadeln krystallisirt; mit Säuren erhitzt geht sie in Chloranilsäure über.

1,3 Metabioxyphenol, Brenzcatechin oder Oxyphensäure. Diese Verbindung bildet sich durch Spaltung von Oxysalicylsäure und verwandten Säuren:

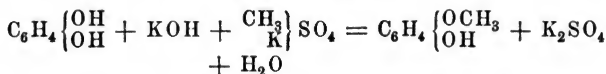


$$C_6H_3(OH)_2.CO_2H = C_6H_4(OH)_2 + CO_2$$

und der trocknen Destillation vieler Pflanzenextracte, namentlich Catechu und Kino; auch im rohen Holzessig ist es enthalten. Ferner entsteht es durch Einwirkung von schmelzendem Aetzkali auf Metajodphenol und Phenolmetasulfosäure.

Das Brenzcatechin ist leicht in Wasser und Alkohol löslich; es krystallisirt in quadratischen Säulen; es schmilzt bei 112°, siedet bei 245° und sublimirt leicht in glänzenden Blättchen. In Alkalien löst es sich leicht; die Lösungen färben sich an der Luft dunkelgrün und zuletzt schwarz. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Mit Bleizucker giebt es einen weissen, in Essigsäure löslichen Niederschlag, $C_6H_4\begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix}Pb$.

Brenzcatechinmethyläther oder Guajacol, $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OH\end{cases}$, ist in den Producten der trocknen Destillation des Guajacharzes und des Buchenholzes enthalten und bildet einen Hauptbestandtheil des ächten Kreosots. Künstlich erhält man es durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Aetzkali und Kaliummethylsulfat:



$$C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + KOH + \begin{matrix}CH_3\\K\end{matrix}\Big\}SO_4 = C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OH\end{cases} + K_2SO_4 + H_2O$$

Es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 205⁰ siedet; erhitzt man es mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so bilden sich Methyljodid und Brenzcatechin.

1,4 Parabioxybenzol, Resorcin, bildet sich bei der Einwirkung von schmelzendem Aetzkali auf viele Harze und Gummiharze, namentlich Galbanum, sowie auf Sapanholzextract und andere Farbholzextracte. Ferner erhält man es durch dieselbe Reaction aus Benzoldisulfosäure, aus Phenolparasulfosäure und aus Parajodphenol. Es bildet farblose, triklinische Krystalle, schmilzt bei 99⁰ und siedet bei 271⁰; es ist sehr löslich in Wasser und schmeckt süsslich kratzend. Seine wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schwarz violett.

Trinitroresorcin oder Styphninsäure, $C_6H(NO_2)_3\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, bildet sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Resorcin und alle die Harze und Farbstoffextracte, welche beim Schmelzen mit Aetzkali letztere Verbindung liefern. Sie krystallisirt in schwach gelblichen hexagonalen Prismen und schmeckt stark adstringirend. Ihre Salze, die gut krystallisiren, haben eine gelbrothe Farbe und explodiren noch heftiger als die Pikrate.

Trioxybenzole.

Pyrogallussäure oder Pyrogallol, $C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$, bildet sich beim Erhitzen der Gallussäure, $C_6H_2(OH)_3.CO_2H$, auf 200⁰, die dabei in diese Verbindung und Kohlendioxid zerfällt. Die Pyrogallussäure bildet weisse, glänzende Nadeln oder Blättchen, die leicht in Wasser löslich sind; sie reagirt nicht sauer und Salze derselben sind kaum bekannt. Concentrirte Kalilauge zersetzt sie beim Kochen in Essigsäure, Oxalsäure und Kohlendioxid. Eine alkalische Lösung der Luft ausgesetzt, färbt sich unter Absorption von Sauerstoff sehr rasch schwarz; man bedient sich daher keiner solchen Lösung, um Sauerstoff aus Gasgemischen zu absorbiren; er bildet dabei stets eine kleine Menge von Kohlen-

oxid. Mit Ferrosalzen giebt sie eine tiefblaue, mit Ferridsalzen eine rothe Färbung. Aus Salzen der edeln Metalle scheidet Pyrogallussäure die Metalle ab.

Löst man Pyrogallussäure in Acetylchlorid, so bildet sich Triacetyl-Pyrogallol, $C_6H_3(O.C_2H_3O)_3$, das kleine weisse Krystalle bildet. Durch Einwirkung von trocknem Brom erhält man Tribrompyrogallol, $C_6Br_3(OH)_3$, die aus Alkohol in grossen farblosen Krystallen anschiesst.

Phloroglucin, $C_6H_3(OH)_3$. Diese mit Pyrogallussäure isomere Verbindung ist ein Spaltungsproduct verschiedener complicirter organischer Verbindungen, namentlich Glucosiden, von denen einige später noch beschrieben werden, wie Phloretin, Quercitrin, Maclurin; es bildet aus denselben, sowie aus Gummigutt, Drachenblut, Kino u. s. w. beim Schmelzen mit Aetzkali.

Das Phloroglucin krystallisirt aus Wasser in grossen rhombischen Säulen $C_6H_3(OH)_3 + 2H_2O$, die süss schmecken, an trockner Luft verwittern. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 220° und sublimirt beim stärkeren Erhitzen. Es reducirt alkalische Kupferlösungen, wie Traubenzucker, und verbindet sich mit Alkalien zu zerfliesslichen Verbindungen. Mit Eisenchlorid färbt es sich tief violett.

Acetylchlorid verwandelt es in Triacetylphloroglucin, $C_6H_3(OC_2H_3O)_3$, das kleine, farblose Prismen bildet. Bromwasser fällt aus einer Phloroglucinlösung Tribromphloroglucin, $C_6Br_3(OH)_3$, das in langen Nadeln krystallisirt.

Verdünnte Salpetersäure führt es in Nitrophloroglucin, $C_6H_2NO_2(OH)_3$, über, das gelbe Blättchen bildet.

Löst man Phloroglucin in Ammoniak, so erhält man das Phloramin oder Amidophloroglucin, $C_6H_2\begin{cases}NH_2\\(OH)_3\end{cases}$, dünne, glimmerartige Blättchen, die wenig löslich in Alkohol sind und sich mit Säuren zu krystallisirenden Salzen vereinigen.

Filixsäure, $C_6H_3\begin{cases}OH\\OC_4H_7O\\OC_4H_7O\end{cases}$. Diese in der Wurzel von *Aspidium filix mas* enthaltene Verbindung setzt sich aus dem Extract dieser Wurzel beim längeren Stehen ab. Sie bildet farblose, in Aether lösliche Krystalle. Mit Aetzkali geschmolzen, wird sie in Phloroglucin und Buttersäure gespalten; sie ist demnach Dibutyrylphloroglucin.

Metallderivate des Benzols.

Quecksilberdiphenyl, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}Hg$, entsteht, wenn man Natriumamalgam mit Brombenzol zusammenbringt. Dasselbe krystallisirt aus Benzol in langen farblosen Prismen. In Wasser ist es unlöslich. Es schmilzt bei 120^0 und ist in kleinen Mengen sublimirbar. Ueber 300^0 erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von Benzol, Diphenyl und Abscheidung von Kohle und Quecksilber. Säuren zersetzen es unter Bildung von Benzol und eines Quecksilbersalzes. Erhitzt man es mit Jod, so entstehen je nach der Menge Jodbenzol und Phenylquecksilberjodid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\J\end{matrix}\right\}Hg$, das in rhombischen, in Wasser unlöslichen Täfelchen krystallisirt, oder es bilden sich nur Jodbenzol und Quecksilberjodid.

Entsprechende Verbindungen mit anderen Metallen sind bis jetzt nicht bekannt.

Additionsproducte des Benzols.

Es ist schon erwähnt worden, dass die aromatischen Körper unter gewissen Bedingungen auch Additionsproducte bilden können, indem die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome des aromatischen Kernes theilweise oder ganz in die einfache übergeht, wobei aber die ringförmige Kette erhalten bleibt. Der Benzol bildet solche Verbindungen vorzugsweise mit den Elementen der Chlorgruppe und deren Säuren; aus denselben können dann durch doppelten Austausch weitere Verbindungen erhalten werden.

Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, entsteht, wenn Chlor im Sonnenlichte oder in der Siedehitze auf Benzol einwirkt; es bildet farblose Krystalle, welche bei 135^0 schmelzen; bei 288^0 kommt es ins Sieden, zersetzt sich aber dabei zum Theil in Salzsäure und Trichlorbenzol, $C_6H_3Cl_3$; schneller erfolgt diese Spaltung beim Erhitzen mit Alkalien.

Sehr ähnlich dieser Verbindung ist das auf analoge Weise erhaltene Benzolhexabromid, $C_6H_6Br_6$.

Benzoltrichlorhydrin, $C_6H_6\left\{\begin{matrix}Cl_3\\(OH)_3\end{matrix}\right.$, erhält man, wenn man Benzol mit wässeriger, unterchloriger Säure zusammenbringt. Es bildet farblose, bei 10° schmelzende Blättchen, die wenig in Wasser, aber leicht in Weingeist und Benzol löslich sind und sich sehr leicht zersetzen. Durch Einwirkung einer verdünnten Sodalösung gehen sie in Phenose, $C_6H_6(OH)_6$, über, eine amorphe, zerfliessliche Masse, welche, sowie auch das Trichlorhydrin selbst, beim Erhitzen mit Jodwasserstoff in Monojodbenzolen, $C_6H_{11}J$, übergehen, eine schwere, farblose, unzersetzt siedende Flüssigkeit.

Trichlorphenomalsäure, $C_6H_7Cl_3O_5$. Behandelt man Benzol mit nicht ganz concentrirter Schwefelsäure und Kaliumchlorat, so bildet sich neben Oxalsäure, Chlorbenzol und anderen Producten die Trichlorphenomalsäure, welche durch Einwirkung der sich bildenden chlorigen Säure auf Benzol entsteht:



$$C_6H_6 + 3\,HClO_2 = C_6H_7Cl_3O_5 + H_2O$$

Dieselbe ist in warmem Wasser leicht löslich und krystallisirt in farblosen Tafeln; beim Erhitzen schmilzt sie und verliert Wasser; wird ihre wässerige Lösung gekocht, so tritt Zersetzung ein; dieselbe erfolgt leicht in Gegenwart eines Alkalis; es bildet sich dabei die chlorfreie Phenakonsäure.

Phenakonsäure, $C_6O_3H_3(OH)_3$, bildet farblose Krystalle, welche beim Erhitzen sublimiren; sie ist dreibasisch und bildet krystallisirte in Wasser lösliche Salze.

Erhitzt man sie mit Phosphorpentachlorid, so erhält man das Chlorid der Säure $C_6O_3H_3Cl_3$, eine farblose Flüssigkeit, die sich mit Wasser wieder in Phenakonsäure und Salzsäure umsetzt.

Erhitzt man Phenakonsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure, so geht sie in Bernsteinsäure über:



$$2\,C_6H_6O_6 + 6\,HJ = 3\,C_4H_6O_4 + 3\,J_2$$

Die Constitution der aus chloriger Säure und Benzol erhaltenen Verbindungen ist noch zweifelhaft.

Verbindungen mit sieben Atomen Kohlenstoff.

Methylbenzol, Toluol, $C_6H_5.CH_3$.

Dieser Kohlenwasserstoff findet sich neben dem Benzol im leichten Steinkohlentheeröl und im Holztheer; er bildet sich auch bei der trocknen Destillation von Tolubalsam, Drachenblut und anderer Harze. Synthetisch erhält man Methylbenzol, indem man ein mit ganz reinem, wasserfreiem Aether vermischtes und kalt gehaltenes Gemenge von Methyljodid und Monobrombenzol mit Natrium behandelt, und, wenn keine Einwirkung mehr stattfindet, destillirt und aus dem Destillat durch Fractionirung das reine Methylbenzol abscheidet. Reines Toluol erhält man auch durch Destillation der Säuren $C_6H_4(CH_3)CO_2H$ (Toluylsäure u. s. w.) mit Aetzkalk.

Das Toluol ist eine farblose, dem Benzol sehr ähnliche Flüssigkeit, welche bei 111⁰ siedet und bei 0⁰ das specif. Gewicht 0·88 hat; es erstarrt noch nicht bei — 20⁰. Durch Oxydation geht es in Benzoësäure über.

Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducte.

Lässt man auf gut abgekühltes oder besser auf mit etwas Jod versetztes Toluol Chlor einwirken, so findet Substitution nur im Benzolreste statt und man erhält Körper, die das Chlor ebenso fest gebunden enthalten, wie die gechlorten Benzole. Behandelt man aber siedendes Toluol mit Chlor, so findet Vertretung von Wasserstoff nur in der Methylgruppe statt und das hier eingetretene Chlor lässt sich mit grosser Leichtigkeit gegen andere Elemente oder Atomgruppen austauschen. Lässt man nun auf die so erhaltenen Producte weiter Chlor einwirken, so findet, ganz einerlei wie viel Chloratome das Toluol oder wo es dieselben enthält, stets Substitution im Benzolreste statt, wenn man in Gegenwart von Jod operirt, im Methyl dagegen, wenn man das Chlor bei Siedhitze einleitet. Auf diese Weise sind folgende Verbindungen erhalten worden, von denen einige später noch näher beschrieben werden. Ausserdem sind noch einige durch andere Reactionen dargestellte Isomere beigefügt, welche in zweiter und dritter Reihe stehen:

	Toluol oder Methylbenzol	Benzylchlorid	Benzodichlorid	Benzotrichlorid
	$C_6H_5.CH_3$	$C_6H_5.CH_2Cl$	$C_6H_5.CHCl_2$	$C_6H_5.CCl_3$
Siedep.	111°	176°	205°	214°
	Monochlortoluol	Chlorbenzylchlorid	Chlorbenzodichlorid	Chlorbenzotrichlorid
	$C_6H_4Cl.CH_3$	$C_6H_4Cl.CH_2Cl$	$C_6H_4Cl.CHCl_2$	$C_6H_4Cl.CCl_3$
				Ortho 235°
Siedep.	Para 157°	214°	Para 234°	Para 245°
	Ortho 156°	—	Meta 229°	Meta 260°. Schmelzp. 30°.
	Dichlortoluol	Dichlorbenzylchlorid	Dichlorbenzodichlorid	Dichlorbenzotrichlorid
	$C_6H_3Cl_2.CH_3$	$C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$	$C_6H_3Cl_2.CHCl_2$	$C_6H_3Cl_2.CCl_3$
Siedep.	196°	241°	257°	273°
	Trichlortoluol	Trichlorbenzylchlorid	Trichlorbenzodichlorid	Trichlorbenzotrichlorid
	$C_6H_2Cl_3.CH_3$	$C_6H_2Cl_3.CH_2Cl$	$C_6H_2Cl_3.CHCl_2$	$C_6H_2Cl_3.CCl_3$
Siedep.	235°	273°	281°	308°
Schmelzp.	76°	—	—	82°
	Tetrachlortoluol	Tetrachlorbenzylchlorid	Tetrachlorbenzodichlorid	Tetrachlorbenzotrichlorid
	$C_6HCl_4.CH_3$	$C_6HCl_4.CH_2Cl$	$C_6HCl_4.CHCl_2$	$C_6HCl_4.CCl_3$
Siedep.	271°	296°	306°	316°
Schmelzp.	92°	—	—	104°
	Pentachlortoluol	Pentachlorbenzylchlorid	Pentachlorbenzodichlorid	—
	$CCl_5.CH_3$	$CCl_5.CH_2Cl$	$CCl_5.CHCl_2$	—
Siedep.	301°	326°	334°	—
Schmelzp.	218°	103°	109°	—

Mehr als sieben Atome Chlor lassen sich nicht in das Toluol einführen; da bei weiterer Einwirkung das Molecül zerfällt und Hexachlorbenzol, C_6Cl_6, entsteht.

1,4 Parachlortoluol entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Toluol; das demselben sehr ähnliche 1,3 Orthochlortoluol hat man aus Monochlortoluidin erhalten auf analoge Weise wie das unten beschriebene Orthonitrophenol.

Bromsubstitutionsproducte. Leitet man Bromdampf in siedendes Toluol, so bildet sich das bei 199° siedende Benzylbromid, $C_6H_5.CH_2Br$, das später noch beschrieben wird. Kommt aber Brom mit gut abgekühltem Toluol zusammen, so entstehen zwei isomere Bromtoluole, $C_6H_4BrCH_3$.

Das 1,4 Parabromtoluol bildet farblose, rhombische Krystalle; es schmilzt bei 28·5° und siedet bei 181°; bei der Oxydation liefert es Parabrombenzoësäure. Das 1,3 Orthobromtoluol ist eine Flüssigkeit, die beim Erkalten nicht erstarrt und ebenfalls bei 181° siedet; durch Oxydation geht sie in Brombenzoësäure über.

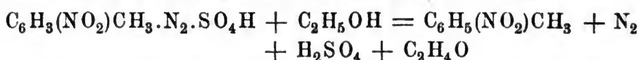
Durch weitere Einwirkung von Brom in der Kälte erhält man das bei 108° schmelzende und bei 245° siedende Dibromtoluol, $C_6H_3Br_2.CH_3$, das isomer mit dem unter Benzoylverbindungen zu erwähnenden Benzodibromid, $C_6H_5.CHBr_2$, ist.

Jodsubstitutionsproducte hat man bis jetzt nur aus den isomeren Amidotoluolen erhalten, welche in Diazoverbindungen verwandelt und durch Jodwasserstoff zersetzt wurden. 1,2 Metajodtoluol ist eine bei 204° siedende Flüssigkeit; denselben Siedepunkt hat das flüssige 1,3 Orthojodtoluol; das 1,4 Parajodtoluol, das bei 211·5° siedet, krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei 35° schmelzen.

Nitrosubstitutionsproducte.

Toluol wird von rauchender Salpetersäure unter starker Erwärmung gelöst; auf Zusatz von Wasser fällt eine röthlich gefärbte, dem Nitrobenzol ähnlich riechende Flüssigkeit aus, welche ein Gemisch zweier isomerer Nitrotoluolen, $C_6H_4(NO_2)CH_3$, ist, welche sich durch fractionirte Destillation von einander trennen lassen.

1,4 Paranitrotoluol krystallisirt in farblosen Prismen, schmilzt bei 54⁰ und siedet bei 237⁰. Mit Salpetersäure erhitzt wird es zu Paranitrobenzoësäure oxydirt. 1,2 Metanitrotoluol ist eine Flüssigkeit, die in einer Kältemischung nicht erstarrt und bei 223⁰ kocht; von kochender Salpetersäure wird es kaum angegriffen. Ein drittes Isomere, das 1,3 Orthonitrotoluol, wird aus 1,4 Paraamidotoluol oder Toluidin erhalten, indem man dasselbe in Acettoluid, $C_6H_5\begin{cases}NH.C_2H_3O\\CH_3\end{cases}$, überführt, dasselbe nitrirt und aus dem Nitracetoluid eine Diazoverbindung darstellt, welche beim Kochen mit absolutem Alkohol Orthonitrotoluol liefert:



$$C_6H_3(NO_2)CH_3.N_2.SO_4H + C_2H_5OH = C_6H_5(NO_2)CH_3 + N_2 + H_2SO_4 + C_2H_4O$$

Diese Verbindung bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 16⁰ und siedet bei 227⁰. Durch Oxydation mit Salpetersäure giebt es 1,3 Nitrobenzoësäure.

Dinitrotoluol, $C_6H_3(NO_2)_2CH_3$, erhält man, wenn man Toluol mit concentrirter Salpetersäure erhitzt. Es krystallisirt aus Alkohol in langen, dem Dinitrobenzol äusserst ähnlichen Nadeln, die bei 71⁰ schmelzen.

Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Orthonitrotoluol erhält man eine isomere Verbindung, die in langen, gelben, schon bei 60·5⁰ schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Trinitrotoluol, $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$, entsteht durch mehrtägiges Erhitzen von Toluol mit einem Gemische von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure. Es ist in Weingeist wenig löslich und krystallisirt in langen, dünnen Nadeln, die bei 82⁰ schmelzen.

Amidotoluole.

Toluidin oder 1,4 Paramidotoluol, $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_3\end{cases}$, wird aus dem festen Paranitrotoluol auf dieselbe Weise erhalten, wie Anilin aus Nitrobenzol. Es krystallisirt aus verdünntem

Weingeist in farblosen, glänzenden Tafeln, die eigenthümlich weinartig riechen. Es schmilzt bei 45° und siedet bei 202°. Es ist etwas in Wasser löslich; eine Chlorkalklösung erzeugt in der wässerigen Lösung eine braune Färbung. Unter den Salzen des Toluidins, die meistens schön krystallisiren, zeichnet sich das Oxalat dadurch aus, dass es in Wasser und Weingeist ziemlich schwer und in Aether unlöslich ist. In seinen sonstigen chemischen Beziehungen hat es die grösste Aehnlichkeit mit Anilin.

1,2 Metamidotoluol oder Pseudotoluidin entsteht durch Reduction des Metanitrotoluols. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei — 20° noch nicht fest wird und bei 198° siedet. Seine wässerige Lösung wird durch Chlorkalk blau gefärbt. Sein Oxalat ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Das käufliche flüssige Toluidin ist ein Gemenge dieser zwei Amidotoluole und enthält gewöhnlich auch Anilin. Um dieselben zu trennen, verwandelt man sie in die Oxalate, lässt das Salz des festen Toluidins auskrystallisiren, reinigt es durch wiederholte Krystallisation und scheidet die Base mit Natronlauge ab. Die Mutterlauge wird eingedampft, das Metasalz mit Aether ausgezogen, und nachdem man den Aether abdestillirt hat, zersetzt man den Rückstand mit Natronlauge.

Metatoluidin lässt sich auch aus dem festen Parabromtoluol erhalten; wird dasselbe nitrirt, so erhält man zwei isomere Nitrobromtoluole, von denen das feste Metanitroparabromtoluol die Hauptmasse ausmacht. Durch Reduction erhält man daraus Metamidoparabromtoluol, das mit Wasser und Natriumamalgam behandelt sich in Pseudotoluidin verwandelt.

1,3 Orthoamidotoluol hat man durch Reduction des Orthonitrotoluols erhalten. Es ist eine dem Pseudotoluidin sehr ähnliche Flüssigkeit, die beim Erkalten nicht erstarrt, bei 197° siedet und mit Chlorkalk eine blaue Färbung giebt.

Die drei Amidotoluole geben drei Acetoluide, die sich von einander scharf durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser unterscheiden:

1000 Theile Wasser lösen:

bei 22°	0·89	Theile	Paracetoluid
bei 19°	8·6	„	Metacetoluid
bei 14°	4·4	„	Orthoacetoluid

Nitrotoluidine, $C_6H_3(NO_2)\begin{cases}NH_2\\CH_3\end{cases}$. Behandelt man das Paracetoluid mit concentrirter Salpetersäure und zersetzt man die Nitroverbindung mit Kalilauge, so erhält man das bei 114⁰ schmelzende Nitrotoluidin, welches sich nicht mit Säuren verbindet, und wie oben erwähnt, leicht in 1,3 Orthonitrotoluol verwandelt werden kann. Ein isomeres Nitrotoluidin erhält man durch Reduction des bei 71⁰ schmelzenden Dinitrotoluols; es krystallisirt in breiten, gelben Nadeln, schmilzt bei 77·5⁰ und bildet mit Säuren schön krystallisirte Salze; das daraus erhaltene Diazonitrotoluolsulfat giebt mit absolutem Alkohol zersetzt 1,2 Metanitrotoluol.

Diamidotoluol (Toluylendiamin), $C_6H_3\begin{cases}(NH_2)_2\\CH_3\end{cases}$, erhält man durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf das bei 71⁰ schmelzende Dinitrotoluol. Es krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, schmilzt bei 99⁰ und siedet bei 280⁰. Zwei andere isomere Diamidotoluole sind durch Reduction des Nitroparamidotoluols und des Nitrometamidotoluols dargestellt worden.

Trinitrotoluol wird von Ammoniumsulfid leicht reducirt. Neben Dinitrotoluidin, $C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}NH_2\\CH_3\end{cases}$, das in kleinen gelben Nadeln krystallisirt, die bei 168⁰ schmelzen, entsteht Nitrodiamidotoluol, $C_6H_2(NO_2)\begin{cases}(NH_2)_2\\CH_3\end{cases}$; dasselbe bildet kleine, rothe Prismen und schmilzt bei 132⁰.

Hydroxylderivate des Toluols.

Monoxyltoluole oder Kresole, $C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases}$. Das im schweren Steinkohlentheeröl enthaltene Kresol, das man daraus wie das Phenol darstellt, besteht der Hauptsache nach aus 1,4 Hydroxyltoluol oder Parakresol. Rein erhält man diese Verbindung durch Kochen des aus 1,4 Toluidin erhaltenen Diazotoluolsulfates mit Wasser. Es krystallisirt in weissen Krystallen, schmilzt bei 35·5⁰, siedet bei 200⁰ und riecht wie Phenol, dem es überhaupt sehr ähnlich ist. Dieselbe Verbindung erhält man auch durch Schmelzen von 1,4 Toluolsulfosäure mit Aetzkali.

Diese Säure entsteht neben 1,2 Toluolsulfosäure durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol.

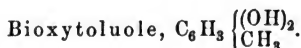
1,4 Kresolmethyläther, $C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ CH_3 \end{cases}$, entsteht, wenn man die Kaliumverbindung des Kresols mit Methyljodid erhitzt; es ist eine bei 174⁰ siedende, farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit.

1,2 Hydroxyltoluol oder Metakresol hat man durch Einwirkung von Aetzkali auf die 1,2 Sulfosäure, sowie aus Metatoluidin dargestellt. Es ist eine Flüssigkeit, die beim Erkalten nicht erstarrt und bei 190⁰ kocht.

1,3 Hydroxyltoluol oder Orthokresol ist aus Thymol oder Propylkresol, $C_6H_3 \begin{cases} OH \\ CH_3 \\ C_3H_7 \end{cases}$, dargestellt worden, indem das letztere mit Phosphorpentoxid erhitzt in Orthokresol und Propylen zerfällt. Es ist eine farblose, gegen 200⁰ siedende Flüssigkeit.

Dinitrokresol, $C_6H_3(NO_2)_2OH$, erhält man durch Einwirkung von salpetriger Säure auf festes 1,4 Toluidin; es bildet gelbe Krystalle, die bei 84⁰ schmelzen. Isomer damit ist eine Verbindung, die in dem im Handel als Victoriagelb oder Anilinorange vorkommenden Farbstoff enthalten ist. Derselbe besteht aus dem Natriumsalz eines Dinitrokresols, welches durch Säuren daraus abgeschieden in schwach gelblichen Nadeln krystallisirt, deren Schmelzpunkt bei 109⁰ liegt. Woraus das Victoriagelb dargestellt wird, ob aus Kresol oder einem der isomeren Toluidine, ist noch nicht ermittelt.

Trinitrokresol, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, stellt man wie Pikrinsäure dar, mit dem es grosse Aehnlichkeit hat; es ist aber in Wasser viel schwerer löslich als letztere, und lässt sich daher auch leicht aus phenolhaltigem Kresol darstellen.



Bioxytoluole, $C_6H_3 \begin{cases} (OH)_2 \\ CH_3 \end{cases}$.

Homobrenzcatechin und Kreosot. Die unter dem Namen ächtes Kreosot im Handel vorkommende Flüssigkeit wird aus den Destillationsproducten des Buchenholzes gewon-

nen, und ist ein Gemisch von Phenol, Kresol, Phlorol, $C_6H_3(CH_3)_2OH$, mit dem schon bei Brenzcatechin beschriebenen Guajacol und **Kreosol**, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}OCH_3\\OH\\CH_3\end{matrix}\right.$. Das Kreosol ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 219⁰ siedet; es verbindet sich mit Alkalien zu salzartigen Verbindungen. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzt zerlegt es sich in Methyljodid und **Homobrenzcatechin**, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\CH_3\end{matrix}\right.$, das bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden konnte und nicht näher untersucht ist.

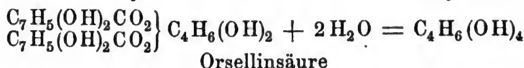
Orcin, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\CH_3\end{matrix}\right.$. Diese Verbindung findet sich, zum Theil fertig gebildet, in allen den Flechtenarten (*Roccella-* und *Lecanora-*Arten), welche zur Darstellung der Orseille und des Lackmus benutzt werden und bildet ein Zersetzungsproduct verschiedener aus diesen Flechten dargestellten Säuren und ätherartigen Verbindungen, welche bei der trocknen Destillation oder durch Erhitzen mit Alkalien Orcin liefern:

Orsellinsäure



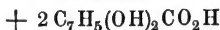
$$C_7H_5(OH)_2CO_2H = C_7H_6(OH)_2 + CO_2$$

Erythrin Erythrit



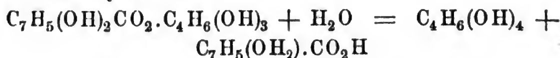
$$\left.\begin{matrix}C_7H_5(OH)_2CO_2\\C_7H_5(OH)_2CO_2\end{matrix}\right\} C_4H_6(OH)_2 + 2\,H_2O = C_4H_6(OH)_4$$

Orsellinsäure



$$+ 2\,C_7H_5(OH)_2CO_2H$$

Pikroerythrit



$$C_7H_5(OH)_2CO_2.C_4H_6(OH)_3 + H_2O = C_4H_6(OH)_4 + C_7H_5(OH_2).CO_2H$$

Zur Darstellung des Orcins werden die Flechten mit Kalkmilch macerirt und das alkalische Filtrat mit Salzsäure versetzt. Das gefällte Erythrin wird mit Wasser gewaschen und in einem Gefässe mit langem Halse mit Kalkmilch gekocht, filtrirt und der Kalk mit Kohlendioxid gefällt. Die Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft und dem Rückstand das Orcin durch heisses Benzol entzogen. Der im Benzol unlösliche Theil enthält Erythrit, den man durch siedendes Wasser ausziehen kann.

Orcin bildet sich auch neben Paraoxybenzoësäure beim Schmelzen von Aloe mit Aetzkali.

Das Orcin krystallisirt aus Wasser in farblosen, monoklinischen Prismen, die ein Molecül Krystallwasser enthalten und bei 58⁰ schmelzen; die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 86⁰ und destillirt bei 290⁰. Es schmeckt ekelerregend süss und ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich. An der Luft färbt es sich röthlich. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwarzviolett gefärbt. Die geschmolzene Verbindung zersetzt trocknes Natriumcarbonat unter Entwicklung von Kohlendioxid. Dämpfe gewöhnlicher Salpetersäure färben es erst braun, dann roth, und es bildet sich ein Farbstoff, der Wolle und Seide schön roth färbt. Mit Chlorkalklösung erzeugt es eine vorübergehende violette Färbung. Es löst sich in Alkalien auf; an der Luft färben sich diese Lösungen roth oder braun. Mit trocknem Ammoniak geht es eine Verbindung ein, die an der Luft zerfliesst und in Orceïn, $C_7H_7NO_3$, übergeht, ein amorphes, rothes Pulver, welches wenig in Wasser, aber leicht in Weingeist mit scharlachrother Farbe löslich ist. In Alkalien löst es sich mit Purpurfarbe; aus diesen Lösungen fällen die meisten Metallsalze rothe Farblacke. Der unter dem Namen Orseille bekannte rothe Farbstoff besteht aus Orceïn, gemischt mit verschiedenen anderen Körpern. Man erhält dieselbe durch Ausziehen der Flechten mit Kalkmilch oder Ammoniak und Stehenlassen des Auszugs an der Luft. Aus denselben Flechten wird auch der Lackmus erhalten; derselbe scheint ein Oxydationsproduct des Orceïns zu sein. Zu seiner Darstellung werden die Flechten (namentlich *Lecanora tartarea*) mit Urin übergossen, Kalk und Pottasche zugesetzt und mehrere Wochen unter Umrühren stehen lassen; die blaue Flüssigkeit wird mit Kreide oder Gyps verdickt in Kuchen geformt.

Aus reinem Orcin erhält man den Farbstoff des Lackmus, indem man dasselbe mit Ammoniak und krystallisirter Soda einige Tage auf 60 bis 80⁰ bei Luftzutritt erwärmt; es entsteht eine blauviolette Flüssigkeit, aus der Salzsäure den Farbstoff fällt. Derselbe löst sich in Wasser nur wenig mit weinrother Farbe, die durch Alkalien blauviolett, durch Säuren zwiebelroth wird. Das färbende Princip des Lackmus ist hiernach schwache Säure, deren Alkalisalze blau gefärbt sind; der käufliche Lackmus enthält das Kaliumsalz derselben.

Trichlortoluchinon, $C_6Cl_3\begin{cases}CH_3\\O\\O\end{cases}\!\!>$, entsteht, wenn man Kresol (aus Steinkohlentheer) mit verdünnter Salzsäure und Kaliumchlorat behandelt. Es bildet gelbe, blätterige Krystalle, die wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist löslich sind. Durch Einwirkung von schwefliger Säure geht es in Trichlortoluhydrochinon, $C_6Cl_3\begin{cases}CH_3\\OH\\OH\end{cases}$, über, das in farblosen Nadeln, die in Alkohol leicht löslich sind, krystallisirt und durch Oxydation leicht wieder in Trichlortoluchinon verwandelt wird.

Benzylverbindungen.

Das Radical Benzyl, $C_6H_5CH_2$, leitet sich, wie schon erwähnt, aus dem Toluol dadurch ab, dass aus der Methylgruppe ein Atom Wasserstoff austritt. Die Benzylverbindungen zeigen die grösste Analogie mit den Verbindungen der Alkoholradicale der Fettkörpergruppe, von denen sie sich indessen dadurch unterscheiden, dass sie den Benzolrest C_6H_5 enthalten, und deshalb wie das Benzol selbst in Substitutionsproducte übergeführt werden können.

Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2Cl$, bildet sich, wenn man in siedendes Toluol die erforderliche Menge Chlor einleitet. Aus dem so erhaltenen Product lässt sich leicht durch fractionirte Destillation reines Benzylchlorid abscheiden. Es ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 176° siedet und bei 0° das specif. Gewicht 1·117 hat. Mit Kaliumacetat oder Silberacetat erhitzt geht es in Benzylacetat über, das durch Verseifen mit Kalilauge den Alkohol liefert.

Benzylbromid, $C_6H_5.CH_2Br$, wird durch Einwirkung von Brom auf siedendes Toluol erhalten; es ist eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft raucht und einen zu Thränen reizenden Geruch besitzt; es siedet bei 199°.

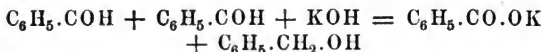
Benzylalkohol, $C_6H_5.CH_2OH$. Man stellt diesen Alkohol entweder aus seinem Chlorid oder Bromid dar oder aus

Bittermandelöl, das der Aldehyd derselben ist, oder auch aus Benzoësäure. Trägt man Natriumamalgam in eine siedende wässerige Lösung von Benzoësäure ein, so destillirt Benzylalkohol über:



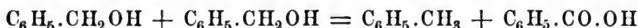
$$C_6H_5.CO.OH + 2H_2 = C_6H_5CH_2OH + H_2O$$

Aus dem Bittermandelöl erhält man ihn, indem man es mit Wasser und Natriumamalgam zusammenbringt oder es mit weingeistiger Aetzkalilösung mischt, wobei unter heftiger Erwärmung die eine Hälfte zu Benzoësäure oxydirt und die andere zu dem Alkohol reducirt wird:



$$C_6H_5.COH + C_6H_5.COH + KOH = C_6H_5.CO.OK + C_6H_5.CH_2.OH$$

Der Benzylalkohol ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 207⁰ siedet. Durch Oxydation geht er in Benzaldehyd und Benzoësäure über; Chlor und Bromwasserstoffsäure verwandeln ihn in Benzylchlorid oder Bromid. Destillirt man ihn mit concentrirter Kalilauge, so bilden sich Benzoësäure und Toluol:



$$C_6H_5.CH_2OH + C_6H_5.CH_2OH = C_6H_5.CH_3 + C_6H_5.CO.OH$$

Dibenzyläther, $\left.\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\C_6H_5.CH_2\end{matrix}\right\}O$, erhält man durch Erhitzen des Alkohols mit geschmolzenem Bortrioxid als farbloses, über 300⁰ siedendes Oel.

Benzylacetat, $\left.\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\C_2OH_3\end{matrix}\right\}O$, erhält man durch Erhitzen des Benzylbromides mit Essigsäure und Kaliumacetat oder durch Einwirkung von Schwefelsäure und Essigsäure auf den Alkohol. Es ist eine farblose, ölige, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 210⁰ siedet.

Benzylhydrosulfid, Benzylmercaptan, $C_6H_5CH_2SH$, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die unangenehm lauchartig riecht und bei 194⁰ siedet. Sie bildet sich leicht beim Vermischen von Benzylchlorid mit einer Lösung von Kaliumhydrosulfid in Weingeist. Sie zeigt ganz das Verhalten der Mercaptane und giebt mit Quecksilberoxid das krystallisirte Mercaptid, $(C_6H_5CH_2S)_2Hg$. Durch Oxydation an der Luft geht es in Benzyldisulfid, $(C_6H_5CH_2)_2S_2$, über, das in farblosen Blättchen krystallisirt und durch freiwerdenden Wasserstoff wieder in das Hydrosulfid verwandelt wird.

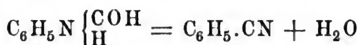
Benzylsulfid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\C_6H_5.CH_2\end{matrix}\right\}S$, das auf ähnliche Weise aus Benzylchlorid und weingeistiger Kaliumsulfidlösung erhalten wird, krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 49° schmelzen. Beim stärkeren Erhitzen zersetzt es sich. Von Salpetersäure wird es zu Benzylsulfoxid, $(C_6H_5CH_2)_2SO$, oxydirt.

Benzonitril, $C_6H_5.CN$. Diese dem Cyanbenzol isomere Verbindung bildet sich analog anderen Nitrilen bei der Destillation des Kaliumsalzes der Benzolsulfosäure mit Kaliumcyanid:



$$C_6H_5SO_3K + KCN = C_6H_5.CN + SO_3K_2$$

sowie beim Erhitzen von Ammoniumbenzoat oder Benzamid mit Phosphorpentoxid. Ferner entsteht es, wenn Formanilid (siehe bei Anilin) mit starker Salzsäure destillirt wird:



$$C_6H_5N\left\{\begin{matrix}COH\\H\end{matrix}\right. = C_6H_5.CN + H_2O$$

wobei Wasser entzogen wird und das wahrscheinlich zuerst gebildete Cyanbenzol sich durch moleculare Umlagerung in das Nitril verwandelt. Das Benzonitril ist ein farbloses Oel, das nach bitteren Mandeln riecht und bei 191° siedet.

Mit weingeistiger Kalilösung erhitzt verwandelt es sich in Ammoniak und Benzoësäure. Rauchende Salpetersäure führt es in Nitrobenzonitril, $C_6H_4(NO_2)CN$, über, das in weissen Nadeln krystallisirt und durch reducirende Körper in Amidobenzonitril, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CN\\NH_2\end{matrix}\right.$, verwandelt wird, eine Base, die in langen, farblosen Prismen krystallisirt, welche bei 52° schmelzen und bei 290° sieden. Es bildet gut krystallisirte Salze. Mit concentrirter Salzsäure erhitzt zerfällt es unter Aufnahme von Wasser in Amidobenzoësäure und Ammoniak. Durch Wasserstoff im Entstehungszustande wird das Benzonitril in Benzylamin verwandelt:



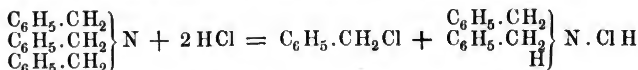
$$C_6H_5.CN + 2H_2 = C_6H_5.CH_2.NH_2$$

Benzylamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, ist mit Toluidin isomer; es ist eine farblose, alkalische Flüssigkeit, die bei 183° siedet und in Wasser löslich ist; an der Luft zieht es Kohlensäure an und mit Säuren krystallisirte Salze. Dieses Amin bildet sich neben dem entsprechenden Di- und Triamin, wenn man Benzylchlorid mit einer Lösung von Ammoniak in Alkohol er-

hitzt. Man erhält so die salzsauren Salze der drei Basen, die man leicht trennen kann, indem das des Monamins leicht löslich in Wasser ist, das des Diamins sich in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht löst und das Triaminsalz beinahe unlöslich ist.

Dibenzylamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, ist ein dickes, in Wasser unlösliches Oel, das bei hoher Temperatur unzersetzt destillirt.

Tribenzylamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt in farblosen Nadeln, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Weingeist; es schmilzt bei 91° und siedet über 300°. Beim Erhitzen in einem Strome von trocknem Chlorwasserstoff zersetzt es sich in Benzylchlorid und salzsaures Dibenzylamin:



$$\left.\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\right\} N + 2\,HCl = C_6H_5.CH_2Cl + \left.\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} N.ClH$$

Benzylsulfcarbonylamin oder Benzylsenföl, $\left.\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ CS \end{matrix}\right\} N$. Löst man Benzylamin in Schwefelkohlenstoff auf, so bildet sich eine weisse, krystallinische Verbindung (vergl. bei Aethylsenföl), die mit Alkohol und Mercurichlorid destillirt Benzylsenföl liefert, eine farblose, bei 243° siedende Flüssigkeit, die genau wie Brunnenkresse riecht. Diese Verbindung ist isomer mit Tolylsenföl, $C_6H_4\left\{\begin{matrix} N.CS \\ CH_3 \end{matrix}\right.$, das aus Paratoluidin gerade so erhalten wird, wie Phenylsenföl aus Anilin. Das Tolylsenföl bildet spitze Prismen, schmilzt bei 26°, siedet bei 237° und riecht wie Anisöl.

Substituirte Benzylalkohole. Wird das Seite 422 erwähnte Chlorbenzylchlorid, $C_6H_4Cl.CH_2Cl$, mit Silberacetat erhitzt, so entsteht der Essigäther des 1,4 Chlorbenzylalkohols, $C_6H_4Cl.CH_2.OH$, welcher letztere aus dem Aether durch Erhitzen mit Ammoniak erhalten wird. Er krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die in siedendem Wasser etwas löslich sind und bei 66° schmelzen; durch Oxydation geht er in Chlordracylsäure über. Aus dem Dichlorbenzylchlorid erhält man auf ähnliche Weise den Dichlorbenzylalkohol,

$C_6H_3Cl_2.CH_2.OH$, der ebenfalls in Nadeln krystallisirt und bei 77° schmilzt.

Nitrobenzylalkohol, $C_6H_4(NO_2)CH_2.OH$, erhält man neben Nitrobenzoësäure, wenn man Nitrobenzaldehyd mit einer weingeistigen Aetzkalilösung behandelt. Es ist ein dickes Oel, das sich beim Erhitzen zersetzt und durch Oxydation in Nitrobenzoësäure übergeht.

Wird Benzylacetat mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht, so erhält man Paranitrobenzylacetat, das in gelben Nadeln krystallisirt und mit Ammoniaklösung erhitzt den Paranitrobenzylalkohol liefert, der farblose Nadeln bildet, die bei 93° schmelzen und in heissem Wasser leicht löslich sind. Durch Oxydation entsteht daraus Paranitrobenzoësäure.

Benzoylverbindungen.

Benzaldehyd, $C_6H_5.COH$. Diese Verbindung bildet den Hauptbestandtheil des Bittermandelöls, das durch eine besondere Art von Gährung aus dem in den bitteren Mandeln und anderen Pflanzen aus der Familie der Amygdaleen und Drupaceen enthaltenen Amygdalins (siehe Glycoside). Benzaldehyd kann ferner erhalten werden durch Oxydation des Benzylalkohols, sowie durch Destillation eines Gemisches von Calciumformiat und Benzoat:



$$C_6H_5.CO.OH + COH.OH = C_6H_5.COH + CO_2 + H_2O$$

Aus Benzoësäure erhält man den Aldehyd, wenn man den Dampf derselben über erhitzten Zinkstaub leitet:



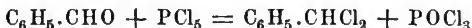
$$C_6H_5.CO.OH + Zn = C_6H_5.COH + ZnO$$

Das rohe Bittermandelöl enthält Blausäure; um es davon zu trennen, schüttelt man es mit einer concentrirten Lösung von Natriumsulfit, mit dem sich der Benzaldehyd wie alle Aldehyde zu einer schwer löslichen krystallisirten Verbindung, $C_6H_5.COH + NaHSO_3$, vereinigt. Dieselbe wird mit kaltem Alkohol gewaschen, getrocknet und durch Destillation mit Soda zersetzt.

Der Benzaldehyd ist eine dünne, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die eigenthümlich angenehm riecht und

bei 180⁰ siedet. An der Luft nimmt es Sauerstoff auf und oxydirt sich zu Benzoësäure; schneller geschieht dies, wenn man es mit verdünnter Salpetersäure erwärmt; rauchende Salpetersäure dagegen verwandelt es in Nitrobenzaldehyd, $C_6H_4(NO_2)COH$, ein krystallinischer, ohne Zersetzung flüchtiger Körper.

Destillirt man Benzaldehyd mit Phosphorpentoxid, so erhält man Benzodichlorid (Benzalchlorid, Chlorobenzol), dieselbe Verbindung, die sich bildet, wenn Chlor auf kochendes Benzylchlorid einwirkt:



$$C_6H_5.CHO + PCl_5 = C_6H_5.CHCl_2 + POCl_3$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 215⁰ siedet und durch Erhitzen mit Aetzkali oder Quecksilberoxid wieder den Aldehyd liefert. Erwärmt man es mit einer weingeistigen Lösung von Kaliumhydrosulfid, so erhält man den Sulfbenzaldehyd, $C_6H_5.CSH$, farblose Krystalle, die bei 70⁰ schmelzen.

Lässt man Benzaldehyd oder Benzodichlorid mit wässerigem Ammoniak in Berührung, so entsteht Hydrobenzamid, $\left.\begin{array}{l} C_6H_5CH \\ C_6H_5CH \\ C_6H_5CH \end{array}\right\} \begin{array}{l} N \\ N \end{array}$, das in farblosen Octaëdern krystallisirt, und beim Kochen mit Wasser in Ammoniak und Benzaldehyd zerfällt. Isomer mit diesem Körper ist das Amarin, $C_{21}H_{18}N_2$, das durch Erhitzen des Hydrobenzamids entsteht und sich auch bildet, wenn man Ammoniak in eine Lösung von Benzaldehyd in Weingeist einleitet. Das Amarin, das in glänzenden, farblosen Prismen krystallisirt, die bei 100⁰ schmelzen, ist eine Base, deren Salze schwer löslich sind; es ist giftig. Unterwirft man es oder Hydrobenzamid der trocknen Destillation, so geht es in ein neues Isomere über, das Lophin, das in langen Nadeln, die bei 270⁰ schmelzen, krystallisirt und sich ebenfalls mit Säuren zu Salzen verbindet.

Sehr eigenthümlich ist die Einwirkung von Kaliumcyanid auf Benzaldehyd; bringt man dieselben in weingeistiger Lösung zusammen, so entsteht das dem Benzaldehyd polymere Benzoïn, $C_{14}H_{12}O_2$, welches sich daher auch bildet, wenn man blausäurehaltiges Bittermandelöl mit einer weingeistigen Kalilösung mischt. Diese Verbindung wird später bei den Toluylenverbindungen beschrieben werden.

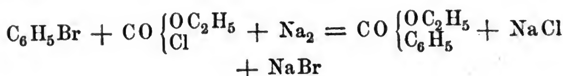
Benzoësäure oder Phenylameisensäure, $C_6H_5.CO.OH$. Diese Säure findet sich fertig gebildet in manchen Harzen und

Balsamen, namentlich in der Benzoë, dem Harze von *Styrax Benzoïn* und zuweilen auch in dem Harn von Pflanzenfressern. Künstlich lässt sie sich auf mannigfache Weise darstellen. Alle aromatischen Kohlenwasserstoffe, die eine Seitenkette enthalten, wie Toluol, Aethylbenzol, Amylbenzol u. s. w., werden beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chromsäure zu Benzoësäure oxydirt; ebenso liefern die folgenden Substanzen bei der Oxydation diese Säure: Benzylalkohol, Bittermandelöl, Benzylchlorid, Phenylessigsäure, Zimmtsäure (Phenylacrylsäure) und ähnliche Säuren, sowie auch die Eiweisskörper. Aus Monobrombenzol entsteht sie, wenn man demselben Natrium zusetzt und Kohlendioxid einleitet:



$$C_6H_5Br + Na_2 + CO_2 = C_6H_5.CO_2Na + NaBr$$

Wendet man statt Kohlendioxid, Chlorkohlensäure-Aether an, so bildet sich Aethylbenzoat:



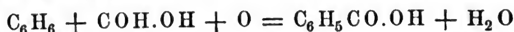
$$C_6H_5Br + CO\begin{cases}OC_2H_5\\Cl\end{cases} + Na_2 = CO\begin{cases}OC_2H_5\\C_6H_5\end{cases} + NaCl + NaBr$$

Wird Natriumformiat mit benzolsulfosaurem Kalium zusammengeschmolzen, so entsteht ebenfalls Benzoësäure:



$$C_6H_5.SO_3K + HCO.ONa = HKSO_3 + C_6H_5CO.ONa$$

Sehr merkwürdig ist, dass auch Benzol, wenn man es mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein oxydirt, zum Theil zu Benzoësäure verwandelt wird; nebenbei entstehen auch Ameisensäure, Phtalsäure und andere Körper. Die Benzoësäure scheint durch gleichzeitige Oxydation von Benzol und Ameisensäure zu entstehen:



$$C_6H_6 + COH.OH + O = C_6H_5CO.OH + H_2O$$

In der That erhält man, wenn man Ameisensäure zusetzt, mehr Benzoësäure, als wenn man nur Benzol nimmt.

Ihre Bildung aus Hippursäure, Populin, Chinasäure u. s. w. wird bei diesen Verbindungen erwähnt werden.

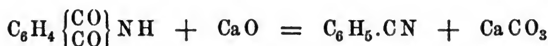
Um Benzoësäure aus Benzoë darzustellen, wird das Harz in einem flachen Gefässe erhitzt, das mit Löschpapier überbunden und über das ein Kegel aus dickem Papier befestigt ist, in welchem sich die Säure in glänzenden Krystallnadeln condensirt. Oder man kocht das Harz mit Kalkmilch, dampft das Filtrat ein und scheidet aus der concentrirten Lösung von Calciumbenzoat die Säure durch Salzsäure ab. Neuerdings ge-

winnt man die Benzoësäure fabrikmässig aus Naphtalin (siehe daselbst), welches zuerst zu Pthalsäure oxydirt wird; diese Säure wird dann entweder in das Calciumsalz verwandelt und dasselbe mit gelöschtem Kalk einige Stunden auf 300° bis 350° erhitzt, wobei Calciumbenzoat und Calciumcarbonat entstehen:



$$2\,C_6H_4\begin{Bmatrix}CO_2\\CO_2\end{Bmatrix}Ca + Ca(OH)_2 = (C_6H_5CO_2)_2Ca + 2\,CaCO_3$$

Oder man führt die Phtalsäure in das Ammoniumsalz über, welches bei der Destillation sich in Pthalimid verwandelt, aus dem man durch Erhitzen mit gelöschtem Kalk Benzonitril gewinnt:



$$C_6H_4\begin{Bmatrix}CO\\CO\end{Bmatrix}NH + CaO = C_6H_5.CN + CaCO_3$$

Das Nitril wird durch Kochen mit Natronlauge in das Natriumsalz verwandelt und daraus durch Salzsäure die Benzoësäure abgeschieden. Auch Hippursäure wird zur Gewinnung von Benzoësäure im Grossen benutzt (siehe weiter unten).

Die Benzoësäure krystallisirt in langen, dünnen, biegsamen, glänzendweissen Nadeln und Blättern; sie schmilzt bei 120° und siedet bei 250°. Sie ist sehr leicht sublimirbar und verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, leicht in heissem Wasser und in Alkohol. Ihr Dampf, sowie die siedende Lösung riechen eigenthümlich, zum Husten reizend. Die durch Sublimation aus Benzoë gewonnene Säure enthält Spuren von ätherischem Oel und riecht daher angenehm wie das Harz selbst.

Sehr eigenthümlich für Benzoësäure ist, dass durch ganz geringe Verunreinigung mit fremden Säuren ihr Krystallisationsvermögen fast gänzlich aufgehoben und ihr Schmelzpunkt bedeutend herabgedrückt wird; so erhält man z. B., wenn man Toluol mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, eine durch Nitroproducte verunreinigte Benzoësäure, die man durch Destillation mit Wasserdampf nicht vollständig von den Nitrosäuren befreien kann; obgleich nun die Menge der letzteren so gering ist, dass man sie selbst nicht durch Analyse nachweisen kann, so ist sie doch hinreichend, das Krystallisiren der Benzoësäure so zu verhindern, dass dieselbe sich auch nach wiederholtem Umkrystallisiren in Flocken und Warzen abscheidet. Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure werden die Nitrokörper in Amidoverbindungen verwandelt, die man leicht

entfernen kann, und die so erhaltene reine Benzoësäure krystallisirt nun in ihren charakteristischen Nadeln oder Blättern. Ehe man dieses Verhalten kannte, glaubte man, dass verschiedene isomere Modificationen der Benzoësäure existirten.

Die meisten Salze der Benzoësäure sind in Wasser löslich; mit Eisenchlorid geben sie einen röthlichen Niederschlag von Ferridbenzoat. Silberbenzoat ist in kaltem Wasser schwer löslich; aus kochendem krystallisirt es in glänzenden Blättchen.

Methylbenzoat, $C_6H_5.CO_2.CH_3$, wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Benzoësäure in Holzgeist erhalten. Es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 199° siedet.

Aethylbenzoat, $C_6H_5.CO_2.C_2H_5$, erhält man aus Weingeist, analog der vorhergehenden Verbindung oder durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Alkohol. Es ist eine wohlriechende, ölige, bei 213° siedende Flüssigkeit.

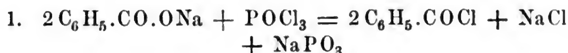
Benzoylchlorid, $C_6H_5.COCl$, entsteht, wenn man Benzoësäure mit Phosphorpentachlorid destillirt und bildet sich auch, wenn trocknes Chlorgas auf Bittermandelöl einwirkt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die einen heftig reizenden Geruch besitzt und sich mit Wasser zu Salzsäure und Benzoësäure umsetzt. Es siedet bei 199°; erhitzt man es mit überschüssigem Phosphorpentachlorid, so geht es in Benzotrichlorid, $C_6H_5.CCl_3$, über.

Benzoylfluorid, $C_6H_5.COFl$, erhält man, wenn man Benzoylchlorid mit ganz trocknem Kaliumwasserstofffluorid aus einer Platinretorte destillirt. Es ist eine ölige, sehr heftig riechende Flüssigkeit, die bei 162° siedet und mit Wasser in Flusssäure und Benzoësäure zerfällt.

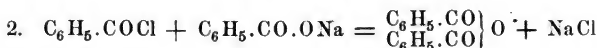
Benzamid, $C_6H_5.CONH_2$, wird erhalten, wenn man Ammoniak auf Benzoylchlorid oder auf Aethylbenzoat einwirken lässt. Es bildet farblose Krystalle, die in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich sind; es schmilzt bei 115° und siedet bei 288°. Durch Erhitzen mit Phosphorpentoxid geht es unter Austritt von Wasser in Benzonitril über.

Benzoyloxid oder Benzoësäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5.CO\\C_6H_5.CO\end{matrix}\right\}O$,

entsteht, analog anderen Säureanhydriden, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumbenzoat oder, wenn dieses Salz mit Phosphoroxychlorid erhitzt wird, wobei zuerst Benzoylchlorid entsteht:



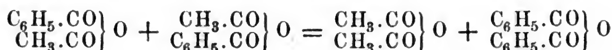
1. $2\,C_6H_5.CO.ONa + POCl_3 = 2\,C_6H_5.COCl + NaCl + NaPO_3$



2. $C_6H_5.COCl + C_6H_5.CO.ONa = \left.\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\right\} O + NaCl$

Aus der erkalteten Masse zieht man das Kochsalz und Natriummetaphosphat mit Wasser aus und krystallisirt das zurückbleibende Anhydrid aus Alkohol. Es bildet farblose, rhombische Prismen, schmilzt bei 42⁰ und siedet bei 310⁰. Kochendes Wasser führt es langsam wieder in Benzoësäure über.

Benzoyl-Acetyloxid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ CH_3CO \end{matrix}\right\} O$, erhält man durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumbenzoat; es ist eine farblose ölige Flüssigkeit, die beim Erhitzen sich in Benzoësäureanhydrid und Essigsäureanhydrid zersetzt:



$$\left.\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ CH_3.CO \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} CH_3.CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3.CO \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\right\} O$$

Benzoyldioxid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\right\} O_2$, bildet sich, wenn man Benzoylchlorid mit reinem Baryumdioxid innig mischt. Es bildet farblose Krystalle, die in Wasser unlöslich sind, sich aber leicht in Schwefelkohlenstoff und Aether lösen. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter schwacher Explosion; mit Kalilauge erwärmt geht es unter Entwicklung von Sauerstoff in Kaliumbenzoat über.

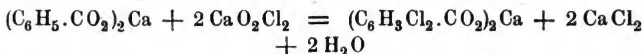
1,3 Chlorbenzoësäure, $C_6H_4Cl.CO_2H$, entsteht aus der Benzoësäure, wenn man dieselbe mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhitzt, sowie durch Oxydation von Orthochlortoluol. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt in Nadeln, welche bei 152⁰ schmelzen und beim Erhitzen sublimiren.

1,4 Chlorbenzoësäure oder Chlordracylsäure erhält man durch Oxydation des Parachlortoluols oder des Parachlorbenzylalkohols mit Chromsäurelösung. Sie sublimirt in schuppigen Krystallen und schmilzt bei 236⁰.

1,2 Chlorbenzoësäure oder Chlorsalylsäure entsteht, wenn man Salicylsäure [1,2 Oxybenzoësäure], $C_6H_4.OH.CO_2H$, mit Phosphorpentachlorid behandelt und das so erhaltene Chlorsalylchlorid, $C_6H_4Cl.COCl$, mit Wasser zersetzt. Die Chlorsalylsäure ist in Wasser leichter löslich als ihre Isomeren und krystallisirt in farblosen Nadeln, die in trocknem Zustande bei 137° schmelzen, unter Wasser aber schon bei Siedehitze.

Werden die drei Chlorbenzoësäuren mit Natriumamalgam und Wasser zusammengebracht, so gehen sie in Benzoësäure über.

Dichlorbenzoësäure, $C_6H_3Cl_2.CO.OH$, bildet sich, wenn man Benzoësäure mit Chlorkalklösung kocht:



$$(C_6H_5.CO_2)_2Ca + 2\,CaO_2Cl_2 = (C_6H_3Cl_2.CO_2)_2Ca + 2\,CaCl_2 + 2\,H_2O$$

und wird auch erhalten, wenn man Dichlortoluol oxydirt. Sie krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 201° schmelzen.

1,3 Brombenzoësäure, $C_6H_4Br.CO_2H$, entsteht, wenn Benzoësäure mit Wasser und Brom auf 100° erhitzt wird. Sie bildet farblose Nadeln, die bei 154° schmelzen. Die 1,4 Brombenzoësäure oder Bromdracylsäure, die in bei 251° schmelzenden Nadeln krystallisirt, wird durch Oxydation des Parabromtoluols erhalten; und die 1,2 Brombenzoësäure hat man aus der entsprechenden Amidobenzoësäure erhalten; sie schmilzt bei 137°.

Die drei isomeren Jodbenzoësäuren sind ebenfalls bekannt. Man erhält dieselben, wenn man die Amidosäuren in Diazoverbindungen überführt und letztere mit Jodwasserstoff zersetzt.

Fluorbenzoësäure, $C_6H_4F.CO_2H$, erhält man durch Erhitzen von Diazoamidobenzoësäure mit rauchender Flusssäure. Sie krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung in grossen schief rhombischen Prismen, verflüchtigt sich sehr leicht mit Wasserdämpfen und schmilzt bei 182°. Sie bildet schön krystallisirte, meist in Wasser lösliche Salze.

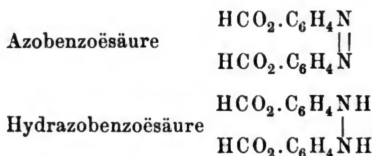
1,3 Nitrobenzoësäure, $C_6H_5(NO_2)CO_2H$, bildet sich, wenn man Benzoësäure mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt, und wenn man Orthonitrotoluol oxydirt; sie krystallisirt in farblosen, bei 142°

schmelzenden Nadeln. 1,4 Nitrobenzoësäure oder Nitrodracylsäure entsteht bei der Oxydation von 1,4 Nitrotoluol. Sie krystallisirt in gelblichen Blättchen und schmilzt bei 240⁰.

Dinitrobenzoësäure, $C_6H_3(NO_2)_2CO_2H$, entsteht, wenn man Dinitrotoluol mit rauchender Salpetersäure oxydirt; sie krystallisirt in langen Prismen und schmilzt bei 179⁰. Eine damit isomere Verbindung entsteht, wenn man die Orthonitrobenzoësäure mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure erhitzt; dieselbe krystallisirt in glänzenden, bei 202⁰ schmelzenden Blättchen.

Azobenzoësäuren. Die zwei Nitrobenzoësäuren gehen bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser in isomere Azosäuren über. Dieselben sind gelbe, in Wasser, Weingeist, Aether u. s. w. fast unlösliche Körper, deren gelb gefärbte Salze ebenfalls schwer löslich sind. Durch reducirende Körper gehen sie in farblose Hydrazoverbindungen über, die durch Oxydation wieder die Azosäuren geben.

Diese Körper entsprechen ganz dem Azobenzol und dessen Abkömmlingen:



1,3 Amidobenzoësäure, $C_6H_4(NH_2)CO_2H$. Die 1,3 Nitrobenzoësäure wird durch reducirende Körper, wie Ammoniumsulfid oder Zinn- und Salzsäure in Amidobenzoësäure verwandelt. Dieselbe krystallisirt in kleinen Prismen, ist leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich, schmilzt bei 165⁰ und zersetzt sich mit Kalk erhitzt in Anilin und Kohlendioxid. Sie verbindet sich als Amidoverbindung und als Säure mit Basen zu krystallisirenden Verbindungen.

1,4 Amidobenzoësäure oder Amidodracylsäure erhält man aus der Paranitrobenzoësäure. Sie bildet lange feine Nadeln, die bei 187⁰ schmelzen; sie ist ziemlich löslich in Wasser.

1,2 Amidobenzoësäure, Amidosalylsäure oder Anthranilsäure. Wenn man Brombenzoësäure nitrirt, so

bilden sich zwei isomere Bromnitrobenzoësäuren, von denen die eine bei 141^0 schmilzt; wird dieselbe durch Reduction in die gebrannte Amidoverbindung übergeführt und dieselbe mit Wasser und Natriumamalgam behandelt, so erhält man die Anthranilsäure, die man gewöhnlich aus Indigo darstellt, den man mit Braunstein und Natronlauge mehrere Tage kocht, dann mit Schwefelsäure neutralisirt und aus der zur Trockne verdampften Masse das Natriumsalz der Anthranilsäure mit Alkohol auszieht. Die Anthranilsäure krystallisirt in dünnen, in kaltem Wasser schwer löslichen Prismen, schmilzt bei 144^0 und zerfällt beim stärkeren Erhitzen in Kohlendioxid und Anilin.

Diazobenzoësäure, $HCO_2.C_6H_4N_2.OH$. Leitet man salpetrige Säure in eine kalte Lösung von Amidobenzoësäure in Salpetersäure, so scheidet sich Salpetersäurediazobenzoësäure, $CO_2H.C_6H_4N_2.NO_3$, in farblosen Prismen aus. Dieselbe explodirt beim Erhitzen und zerfällt mit Wasser gekocht in Stickstoff, Salpetersäure und Oxybenzoësäure. Setzt man ein Alkali zu ihrer Lösung, so scheidet sich Diazobenzoësäure als gelbe Masse ab, die sich sehr bald zersetzt.

Wird eine wässerige Lösung von salpetersaurer Diazobenzoësäure mit Amidobenzoësäure zusammengebracht, so bildet sich die in Wasser fast unlösliche Diazoamidobenzoësäure, $N_2\begin{cases}C_6H_4CO_2H\\NH.C_6H_4CO_2H\end{cases}$, gelbrothe Kryställchen, welche beim Erhitzen verpuffen. Sie ist eine zweibasische Säure.

Aehnliche Diazoverbindungen werden auch aus den zwei anderen Amidobenzoësäuren erhalten.

Sulfobenzoësäure, $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\SO_3H\end{cases}$. Diese sehr beständige zweibasische Säure entsteht, wenn dampfförmiges Schwefeltrioxid mit trockner Benzoësäure zusammenkommt. Sie ist eine krystallinische, sehr zerfliessliche und stark saure Masse. Sie bildet zwei Baryumsalze, von denen das neutrale leicht löslich ist, das saure aber in schwer löslichen monoklinischen Säulen, von der Formel $Ba(SO_3C_6H_4.CO_2H)_2$ krystallisirt.

Disulfobenzoësäure, $C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\(SO_3H)_2\end{cases}$, wird erhalten, wenn man Benzoësäure mit Vitriolöl und Phosphorpentoxid auf 250^0 erhitzt. Sie bildet eine hygroskopische Krystallmasse. Ihre Salze krystallisiren gut. Das saure Baryumsalz, $C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\(SO_3)_2Ba\end{cases}$

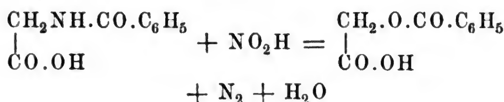
$+ 2H_2O$, bildet schwerlösliche mikroskopische Nadeln, das normale Salz, $(C_7H_8S_2O_8)_2Ba_3 + 7H_2O$, krystallisirt in Prismen; das Bleisalz ist unlöslich in Wasser.

Hippursäure, Benzoylamidoessigsäure, $C_9H_9NO_3$, findet sich in kleiner Menge im Menschenharn, in grösserer in dem der Pflanzenfresser. Nach dem Genusse von Toluol, Benzoësäure, Bittermandelöl und Zimmtsäure findet sich im Harn, Hippursäure in grosser Menge, nicht bloss beim Menschen, sondern bei allen Thieren; Chinasäure dagegen wird bloss im Organismus des Menschen und der Pflanzenfresser in Hippursäure verwandelt. Künstlich erhält man sie, wenn Benzamid mit Chloressigsäure erhitzt wird:



$$C_6H_5CO.NH_2 + \begin{array}{l}CH_2Cl\\|\\CO.OH\end{array} = \begin{array}{l}CH_2N\begin{cases}CO.C_6H_5\\H\end{cases}\\|\\CO.OH\end{array} + HCl$$

Ferner entsteht sie, wenn Benzoylchlorid auf Glycocollsilber oder Zink einwirkt. Am besten stellt man sie aus frischem Kuh- oder Pferdeharn dar, den man auf $^1/_4$ eindampft und dann Salzsäure zusetzt, wobei die Hippursäure als krystallinischer Niederschlag ausfällt. Sie ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in grossen farblosen, rhombischen Prismen. Beim Erhitzen schmilzt sie zuerst und zersetzt sich dann unter Bildung von Blausäure, Benzoësäure, Benzonitril u. s. w. Durch Kochen mit Säuren oder Basen spaltet sie sich unter Aufnahme von Wasser in Benzoësäure und Amidoessigsäure. Durch salpetrige Säure wird sie in Benzoylglycolsäure verwandelt:



$$\begin{array}{l}CH_2NH.CO.C_6H_5\\|\\CO.OH\end{array} + NO_2H = \begin{array}{l}CH_2.O.CO.C_6H_5\\|\\CO.OH\end{array} + N_2 + H_2O$$

die in farblosen, schwer in Wasser löslichen Prismen krystallisirt.

Die Salze der Hippursäure, die einbasisch ist, sind fast alle in Wasser löslich.

Durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat wird die Hippursäure in Chlor- und Dichlorhippursäure verwandelt. Chlorhippursäure tritt im Harn auf nach dem Genusse von Chlorbenzoësäure.

Benzoleïnsäure, $C_6H_9.CO_2H$. Dieses Additionsproduct der Benzoësäure entsteht neben Benzylalkohol, wenn eine wässerige Benzoësäurelösung mit Natriumamalgam behandelt wird. Es ist eine ölige, der Baldriansäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die amorphe und zerfliessliche Salze bildet, welche wie die Säure selbst durch Oxydation an der Luft leicht wieder durch Oxydation in benzoësaure Salze oder Benzoësäure übergehen.

Oxybenzyl und Oxybenzoylverbindungen.

Die zur folgenden Gruppe gehörigen Körper unterscheiden sich von den Benzyl- und Benzoylverbindungen dadurch, dass im Benzolreste ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Hydroxyl ersetzt sind, und sie daher sich zugleich wie Phenole verhalten.

1,2 Oxybenzylalkohol oder Saligenin, $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\OH\end{cases}$. In den Weidenrinden ist ein Glycosid, das Salicin, enthalten, welches durch Behandlung mit gewissen Fermenten sich in Traubenzucker und Saligenin spaltet. Das Saligenin krystallisirt in rhombischen, glänzenden Täfelchen, ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 82° und sublimirt bei 100°. Seine Lösung wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt, durch Oxydation geht es in Salicylaldehyd und Salicylsäure über; umgekehrt geht Salicylaldehyd mit Wasser und Natriumamalgam behandelt wieder in Saligenin über. Das Saligenin ist isomer mit Orcin und Homobrenzcatechin, sowie mit Guajacol:

$$\text{Saligenin, } C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\OH\end{cases}, \quad \begin{matrix}\text{Orcin}\\\text{Homobrenzcatechin}\end{matrix}, \ C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\OH\end{cases},$$

$$\text{Guajacol, } C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OH\end{cases}.$$

Salicylaldehyd, salicylige Säure, $C_6H_4\begin{cases}COH\\OH\end{cases}$. Findet sich fertig gebildet in den Blüthen verschiedener *Spiraea*-Arten und den Larven von *Chrysomela populi* und wird künstlich erhalten durch Oxydation von Saligenin, sowie auch Sali-

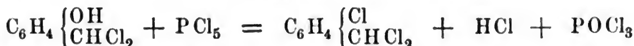
cin und Populin (s. Glycoside). Man stellt es gewöhnlich aus Salicin dar, das man mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure destillirt. Es ist ein farbloses Oel, das stark aromatisch riecht und brennend schmeckt. Es siedet bei 196° und erstarrt bei — 20°. Es verbindet sich wie alle Aldehyde mit alkalischen Bisulfiten zu krystallinischen Verbindungen und zugleich als Phenol vereinigt es sich mit Alkalien unter Austritt von Wasser. Die Kaliumverbindung $C_6H_4\begin{cases}COH\\OK\end{cases}$ krystallisirt in Tafeln, ist leicht in Wasser löslich und oxydirt sich rasch im feuchten Zustande an der Luft. Vermischt man eine alkoholische Lösung von Salicylaldehyd mit einer Kupferacetatlösung, so scheidet sich das Salz $(C_6H_4(COH)O)_2Cu$ in glänzend grünen Krystallen aus.

Bringt man gleiche Molecüle von Phosphorpentachlorid und Salicylaldehyd zusammen, so bildet sich unter Erwärmung zweifachgechlortes Metakresol:



$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CHO\end{cases} + PCl_5 = C_6H_4\begin{cases}OH\\CHCl_2\end{cases} + POCl_3$$

Diese Verbindung krystallisirt aus Aether in grossen, weissen, harten Prismen, die bei 82° schmelzen. Wird dasselbe mit Phosphorpentachlorid destillirt, so entsteht Metachlorbenzodichlorid, $C_6H_4\begin{cases}Cl\\CHCl_2\end{cases}$:



$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CHCl_2\end{cases} + PCl_5 = C_6H_4\begin{cases}Cl\\CHCl_2\end{cases} + HCl + POCl_3$$

Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die einen starken eigenthümlichen Geruch hat und scharf brennend schmeckt; sie siedet bei 229°. Wird dieselbe mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 170° erhitzt, so setzt sie sich in Metachlorbenzaldehyd, $C_6H_4\begin{cases}Cl\\COH\end{cases}$, um, eine farblose, stechend riechend und schmeckende Flüssigkeit, die bei 210° siedet und bei der Oxydation Chlorsalylsäure liefert.

Methylsalicylaldehyd, $C_6H_4\begin{cases}COH\\OCH_3\end{cases}$, ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die durch Einwirkung von Methyljodid auf die Kaliumverbindung des Salicylaldehyds erhalten wird. Sie siedet bei 238° und ist isomer mit Anisaldehyd.

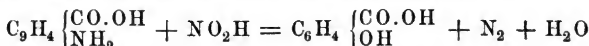
Salicylsäure, 1,2 Oxybenzoësäure, $C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\OH\end{cases}$.

Diese Säure findet sich in den Blüthen von Spiräaarten und als Methyläther im Wintergrünöl. Künstlich erhält man sie, indem man Phenol mit Natrium versetzt und Kohlendioxid einleitet:



$$C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4\begin{cases}CO.ONa\\OH\end{cases}$$

Ferner durch Oxydation des Saligenins und Salicins, sowie durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine verdünnte Lösung von Anthranilsäure (Metamidobenzoësäure):

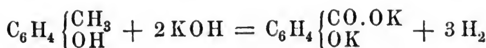


$$C_9H_4\begin{cases}CO.OH\\NH_2\end{cases} + NO_2H = C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\OH\end{cases} + N_2 + H_2O$$

Zu ihrer Darstellung verwendet man am besten das Wintergrünöl, das mit Kalilauge erwärmt, den Methylalkohol abdestillirt und den Rückstand mit Salzsäure zersetzt.

Die Salicylsäure krystallisirt in vierseitigen farblosen Prismen, die bei 156° schmelzen und in kaltem Wasser schwer löslich sind. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt sie; beim raschen Erhitzen für sich oder mit Alkalien zerfällt sie in Phenol und Kohlendioxid.

Wird Metakresol mit überschüssigem Aetzkali geschmolzen, so wird es unter Wasserstoffentwicklung zu Salicylsäure oxydirt:



$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases} + 2\,KOH = C_6H_4\begin{cases}CO.OK\\OK\end{cases} + 3\,H_2$$

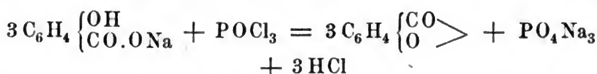
Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Sie ist eine einbasische Säure, die daher leicht ein Atom Wasserstoff gegen Metalle austauscht; aber als Phenol kann auch das Wasserstoffatom des Hydroxyls durch Metalle ersetzt werden; die so erhaltenen Verbindungen sind indessen sehr unbeständig und werden schon durch Kohlendioxid zersetzt.

Salicylsäuremethyläther, $C_6H_4\begin{cases}CO.OCH_3\\OH\end{cases}$, bildet den Hauptbestandtheil des Wintergrünöls (von *Gaultheria procumbens*). Es ist eine farblose, ölige, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 224° siedet. In der Kälte bildet es mit Alkalien Phenate, die beim Erwärmen zersetzt werden.

Methylsalicylsäure, $C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\OCH_3\end{cases}$. Erhitzt man Win-

tergrünöl mit Aetzkali und Methyljodid, so bildet sich der Methyläther der Methylsalicylsäure, $C_6H_4 \begin{cases} CO.OCH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$, der durch Alkalien leicht mit Bildung von Methylalkohol und Methylsalicylsäure zersetzt wird. Die letztere Säure krystallisirt in farblosen Tafeln, die bei 98·5 schmelzen und bei 200° in Kohlendioxid und Anisol zerfallen. Sie ist eine starke einbasische Säure.

Salicylsäureanhydrid, $C_6H_4 \begin{cases} CO \\ O \end{cases}\!\!>$, entsteht, wenn man Natriumsalicylat mit Phosphoroxychlorid zusammenbringt:



$$3\,C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CO.ONa \end{cases} + POCl_3 = 3\,C_6H_4 \begin{cases} CO \\ O \end{cases}\!\!> + PO_4Na_3 + 3\,HCl$$

Es ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, das mit Kalilauge sich in Kaliumsalicylat umwandelt.

Salicylamid, $C_6H_4 \begin{cases} CO.NH_2 \\ OH \end{cases}$, stellt man durch Einwirkung von Ammoniak auf Wintergrünöl dar. Es krystallisirt in Blättchen, die bei 132° schmelzen und sublimirbar sind. Als Phenol verbindet es sich mit den Alkalien zu krystallisirten Verbindungen, wie $C_6H_4 \begin{cases} OK \\ CO.NH_2 \end{cases}$, aus deren Lösungen durch Metallsalze die betreffenden Phenate gefällt werden; so giebt Silbernitrat einen flockigen Niederschlag, $C_6H_4 \begin{cases} OAg \\ CO.NH_2 \end{cases}$.

Erhitzt man das Amid auf 270°, so spaltet es sich in Wasser und das Nitril der Salicylsäure, $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CN \end{cases}$, eine krystallinische Masse, die in Wasser unlöslich ist. Weingeistiges Ammoniak löst es mit gelber Farbe; die Salze schwerer Metalle fällen aus dieser Lösung die Metallverbindungen dieses Phenols.

Durch Phosphorpentoxid erhält man aus der Salicylsäure das Chlorid der Chlorsalylsäure oder 1,2 Chlorbenzoësäure. Durch Einwirkung von Chlor und Brom erhält man Chlor- und Bromsubstitutionsproducte und durch Einwirkung von Jod und Jodsäure Jodsubstitutionsproducte, welche der Salicylsäure analog beim starken Erhitzen in Kohlendioxid und substituirte Phenole zerfallen.

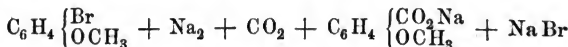
Nitrosalicylsäure, $C_6H_3(NO_2)\begin{cases}CO.OH\\OH\end{cases}$, entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Salicylsäure und Salicin, sowie beim Kochen von Indigo mit verdünnter Salpetersäure. Sie krystallisirt in feinen Nadeln; ihre Lösung färbt Eisenchlorid blutroth. Sie bildet zwei Reihen von Salzen, von denen die, in welchen beide Wasserstoffatome ersetzt sind, eine gelbe Farbe haben.

Amidosalicylsäure, $C_6H_3(NH_2)\begin{cases}CO.OH\\OH\end{cases}$, bildet sich, wenn man die vorige Verbindung mit Zinn und Salzsäure erhitzt. Sie bildet glänzende Nadeln; verbindet sich mit Säuren und Basen und zerfällt beim Erhitzen in Kohlendioxid und Orthoamidophenol.

1,3 Oxybenzoësäure. Diese der Salicylsäure isomere Säure wird gewöhnlich einfach Oxybenzoësäure genannt. Man erhält sie durch Einleiten von salpetriger Säure in eine siedende wässerige Lösung von Amidobenzoësäure, oder beim Kochen von Salpetersäure-Diazobenzoësäure mit Wasser, sowie durch Schmelzen von Sulfobenzoësäure, Chlorbenzoësäure oder Orthokresol mit Aetzkali.

Sie krystallisirt in prismatischen Nadeln, ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und hat einen süssen Geschmack, sie schmilzt bei 195⁰ und zersetzt sich für sich erhitzt nur bei sehr hoher Temperatur, in Gegenwart von Basen aber leicht in Phenol und Kohlendioxid. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Methyloxybenzoësäure, $C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\OCH_3\end{cases}$. Das Natriumsalz dieser Säure erhält man, wenn man Monobromphenolmethyläther mit Natrium versetzt und Kohlendioxid einleitet:



$$C_6H_4\begin{cases}Br\\OCH_3\end{cases} + Na_2 + CO_2 + C_6H_4\begin{cases}CO_2Na\\OCH_3\end{cases} + NaBr$$

Die aus dem Salze durch Salzsäure abgeschiedene Methyloxybenzoësäure krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die bei 95⁰ schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren. Diese Säure kann man auch durch Erhitzen von Oxybenzoësäure mit Aetzkali und Methyljodid und Zersetzen des so gebildeten Methyläthers mit KOH erhalten:



$$C_6H_4\begin{cases}CO.OK\\OK\end{cases} + 2CH_3J = C_6H_4\begin{cases}CO.OCH_3\\OCH_3\end{cases}$$



$$C_6H_4\begin{cases}CO.OCH_3\\OCH_3\end{cases} + KOH = C_6H_4\begin{cases}CO.OK\\OCH_3\end{cases} + CH_3OH$$

1,4 Paraoxybenzoësäure. Diese dritte isomere Säure erhält man durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine wässerige Lösung der Paraamidobenzoësäure, sowie beim Schmelzen von Anissäure (Methylparoxybenzoësäure), Parakresol und vielen Harzen (Benzoë, Aloë, Drachenblut u. s. w.) mit Aetzkali.

Sie krystallisirt aus Wasser, in welchem sie viel leichter löslich ist als Salicylsäure in monoklinen Prismen mit ein Molecül Krystallwasser. Sie schmilzt bei 210° und zerfällt dabei zum Theil in Kohlendioxid und Phenol. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid gelb gefällt; der Niederschlag ist löslich im Ueberschusse des Fällungsmittels. Mit Phosphorpentachlorid erhitzt entsteht Parachlorbenzoylchlorid.

Methylparaoxybenzaldehyd, Anisaldehyd, $C_6H_4\begin{cases}COH\\OCH_3\end{cases}$. Die ätherischen Oele von *Pimpinella Anisum*, *Anethum Foeniculum*, *Artemisia Dracunculus*, *Illicium Anisatum* und anderen Umbelliferen, sowie das Sternanisöl von *Illicium anisatum* enthalten als Hauptbestandtheil Anethol oder Allylphenol-Methyläther, $C_6H_4\begin{cases}C_3H_5\\OCH_3\end{cases}$, welches durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure zu Anisaldehyd oxydirt wird. Dieses Aldehyd ist ein aromatisch riechendes Oel, das bei 248° siedet, sich mit alkalischen Bisulfiten zu krystallisirten Verbindungen vereinigt und durch Wasserstoff im Entstehungszustande in Anisalkohol oder Methylparaoxybenzylalkohol, $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\OCH_3\end{cases}$, verwandelt wird, der in glänzenden Prismen krystallisirt, die einen schwachen Geruch haben und brennend schmecken. Er schmilzt bei 28° und siedet gegen 250°. Mit Salzsäure erhitzt entsteht Anisylchlorid, $C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\OCH_3\end{cases}$, eine farblose Flüssigkeit.

Anissäure, Methylparaoxybenzoësäure, $C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\OCH_3\end{cases}$, erhält man durch längere Einwirkung von

Chromsäure oder Salpetersäure auf Anis- oder Fenchelöl, sowie auf Kresolmethyläther. Aus Paraoxybenzoësäure erhält man sie durch Einwirkung von Aetzkali und Methyljodid. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 175⁰ schmelzen und unzersetzt sublimiren. Mit Chlor oder Jodwasserstoff erhitzt oder mit Aetzkali geschmolzen liefert sie Paraoxybenzoësäure; beim Erhitzen mit Aetzbaryt zerfällt sie in Kohlendioxid und Anisol.

Bei Behandlung der Anissäure mit kochender concentrirter Salpetersäure bildet sich neben Nitranissäure eine kleine Menge von Chrysanissäure oder Amidodinitrobenzoësäure, $C_6H_2\begin{cases}NH_2\\(NO_2)_2\\CO_2H\end{cases}$, glänzend, gelbe Blättchen, die beim Erhitzen sublimiren. Behandelt man dieselbe mit salpetriger Säure oder kocht sie mit Alkalien, so geht sie in Dinitroxybenzoësäure, $C_6H_2\begin{cases}OH\\(NO_2)_2\\CO_2H\end{cases}$, über.

Oxysalicylsäure, $C_6H_3\begin{cases}CO.OH\\(OH)_2\end{cases}$, bildet sich, wenn Monojodsalicylsäure mit concentrirter Kalilauge eingekocht wird, bis auf Zusatz von Salzsäure kein Niederschlag mehr entsteht. Aus der angesäuerten Lösung zieht man die Oxysalicylsäure durch Schütteln mit Aether aus. Sie krystallisirt in glänzenden Nadeln, ist in Wasser ziemlich löslich, schmilzt bei 183⁰ und zerfällt beim stärkeren Erhitzen in Kohlendioxid und ein Gemenge von Brenzcatechin und Hydrochinon. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt; Ammoniak verwandelt diese Farbe in blutroth.

Protocatechusäure, $C_6H_3\begin{cases}CO.OH\\(OH)_2\end{cases}$, entsteht beim Zusammenschmelzen von Aetzkali mit Brom- oder Jodparaoxybenzoësäure, Sulfoparaoxybenzoësäure, Bromanissäure, Eugensäure, Piperinsäure und vielen Harzen, wie Benzoë, Guajac, Drachenblut, Myrrhe u. s. w., im letztern Falle gewöhnlich zusammen mit Paraoxybenzoësäure. Die Protocatechusäure ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter löslich und krystallisirt in farblosen Nadeln mit einem Molecüle Krystallwasser. Sie schmilzt bei 200⁰ und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen in Kohlendioxid, Brenzcatechin und Hydrochi-

non. Eisenchlorid färbt ihre Lösung blaugrün; Alkalien ändern diese Färbung in Roth.

Bioxybenzoësäure, $C_6H_3\begin{cases}CO.OH\\(OH)_2\end{cases}$. Diese dritte isomere Säure erhält man aus 1,4 Nitrotoluol, das man zuerst in die Nitrosulfosäure überführt und dieselbe in die Amidosäure und dann in die Diazoverbindung verwandelt. Kocht man diese mit Wasser, so erhält man die entsprechende Kressolsulfosäure, aus der man durch Schmelzen mit Aetzkali die Bioxybenzoësäure erhält. Dieselbe krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; mit Eisenchlorid giebt sie eine schön rothbraune Färbung.

Eine vierte isomere Säure hat man durch Schmelzen der Disulfobenzoësäure mit Aetzkali erhalten. Sie krystallisirt aus Wasser in dicken Prismen und unterscheidet sich von ihren Isomeren dadurch, dass sie mit Eisenchlorid keine Färbung giebt.

Gallussäure, Dioxysalicylsäure, $C_6H_2\begin{cases}CO.OH\\(OH)_3\end{cases}$. Die Gallussäure findet sich im Pflanzenreiche theils als Glycosid (Tannin oder Galläpfelgerbsäure), theils auch im freien Zustande in den Galläpfeln, in der Granatwurzelrinde, in den Früchten von *Caesalpinia coriaria* (*Divi-Divi*), im Thee, in den Blättern der Bärentraube und anderen Pflanzen. Man erhält sie aus dem Tannin, indem man dasselbe mit verdünnten Säuren kocht, oder indem man Galläpfelpulver angefeuchtet längere Zeit bei 20^0 bis 30^0 stehen lässt, wobei Gährung eintritt und das Tannin zersetzt wird.

Künstlich erhält man sie durch Erhitzen von Dijodsalicylsäure mit Kaliumcarbonat, sowie durch Zusammenschmelzen von Bromprotocatechusäure mit Aetzkali.

Die Gallussäure löst sich in 100 Theilen kalten und 3 Theilen kochenden Wassers; sie krystallisirt mit einem Molecüle Krystallwasser in feinen, seideglänzenden Nadeln. Sie schmeckt schwach säuerlich, zusammenziehend, und wird durch Eisenchlorid tief schwarzblau gefärbt. Beim Erhitzen schmilzt sie gegen 200^0 und zersetzt sich gegen 210^0 in Kohlendioxid und Pyragallol (Trihydroxylbenzol).

Obgleich einbasische Säure, so bildet sie doch als zugleich dreiwerthiges Phenol vier Reihen von Salzen, die sich im trocknen Zustande oder in saurer Lösung an der Luft nicht

ändern, aber in alkalischer Lösung sich unter Absorption von Sauerstoff rasch braun oder schwarz färben. Aus Gold- und Silberlösungen fällt Gallussäure die Metalle aus.

Aethylgallat, $C_6H_2\begin{cases}CO_2.C_2H_5\\(OH)_3\end{cases}$. Dieser Aether entsteht, wenn man trocknen Chlorwasserstoff in eine Lösung von Gallussäure in absolutem Alkohol einleitet. Er krystallisirt aus Wasser in rhombischen Säulen, seine Lösung hat einen bitteren Geschmack und reagirt sauer. Vorsichtig erhitzt sublimirt er in glänzenden Nadeln. Wie die Gallussäure selbst bildet er Metallverbindungen, reducirt die Salze der edlen Metalle und färbt sich mit Ferridsalzen blau.

Durch Einwirkung von Brom auf Gallussäure entstehen Monobrom- und Dibromgallussäure, $C_6HBr\begin{cases}CO.OH\\(OH)_3\end{cases}$ und $C_6Br_2\begin{cases}CO.OH\\(OH)_3\end{cases}$, die beide farblose, in Wasser wenig lösliche Krystalle bilden.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Gallussäure beim Erwärmen auf; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich Rufigallussäure, $C_{14}H_8O_8$, in rothbraunen Krystallkörnern aus. Dieselbe wird später bei Anthracen beschrieben.

Die Stellung der Hydroxyle in der Oxysalicylsäure, Protocatechusäure und Bioxybenzoësäure ergiebt sich, wenn man für Carboxyl die Stellung 1 annimmt, leicht aus folgenden Betrachtungen. Die erstere dieser Säuren entsteht aus der Salicylsäure, in der OH die Stellung 2 hat, und die zweite Säure bildet sich sowohl aus Oxybenzoësäure, welche OH in der Lage 3 enthält, und aus Paraoxybenzoësäure mit der Stellung 4 für OH. Da nun Oxysalicylsäure und Protocatechusäure beide Gallussäure geben, so folgt, dass die Stellung der Hydroxyle in der Oxysalicylsäure 2,3, in der Protocatechusäure 3,4, und in der Gallussäure 2,3,4 sein muss. In der Bioxybenzoësäure endlich haben die Hydroxyle die Stellung 2,4, da die oben erwähnte Diazoverbindung durch Erhitzen mit absolutem Alkohol eine Toluolsulfosäure liefert, die mit Aetzkali geschmolzen ein Kressol giebt, das bei der Oxydation Salicylsäure liefert.

Chinasäure, $C_6H_7(OH)_4.CO.OH$. Diese Säure, die in den Chinarinden, im Heidelbeerkraut, in den Kaffeebohnen und anderen Pflanzen vorkommt, wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Chinins gewonnen. Sie krystallisirt in

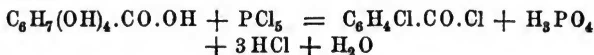
farblosen, rhombischen Prismen, ist in Wasser leicht löslich, schmilzt bei 162° und zerfällt beim stärkeren Erhitzen in Hydrochinon, Brenzcatechin, Phenol, Benzoësäure und andere Producte. Mit Braunstein und Schwefelsäure behandelt liefert sie Chinon.

Concentrirte Jodwasserstoffsäure reducirt sie beim Erhitzen zu Benzoësäure:



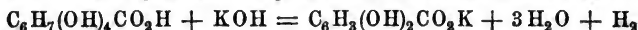
$$C_6H_7(OH)_4.CO.OH + 2HJ = C_6H_5CO.OH + 4H_2O + J_2$$

Durch Phosphorpentoxid wird sie in Chlorbenzoylchlorid verwandelt:



$$C_6H_7(OH)_4.CO.OH + PCl_5 = C_6H_4Cl.CO.Cl + H_3PO_4 + 3HCl + H_2O$$

Mit Aetzkali geschmolzen geht sie in Protocatechusäure über:



$$C_6H_7(OH)_4CO_2H + KOH = C_6H_3(OH)_2CO_2K + 3H_2O + H_2$$

Diese Reactionen zeigen, dass die Chinasäure zu den aromatischen Additionsproducten gehört; sie enthält einen Benzolring, in welchem die Kohlenstoffatome in einfacher Bindung zusammengelagert sind.

Die Chinasäure ist einbasisch; ihre Salze sind sämmtlich in Wasser löslich. Calciumchinat, $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 10H_2O$, findet sich in den Chinarinden und wird als Nebenproduct in der Chininfabrikation gewonnen. Es krystallisirt in grossen, rhombischen Krystallen.

Verbindungen mit acht Atomen Kohlenstoff.

Die zu dieser Gruppe gehörigen Körper leiten sich von den folgenden Kohlenwasserstoffen ab:

1. $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$, Dimethylbenzol oder Xylol, von dem man alle drei theoretisch möglichen Isomeren kennt:

2. $C_6H_5.C_2H_5$ Aethylbenzol

3. $C_6H_5.C_2H_3$ Aethenylbenzol oder Styrol

4. $C_6H_5.C_2H$ Acetenylbenzol

Xylole.

Aus dem gereinigten Steinkohlentheeröl lässt sich durch fractionirtes Destilliren eine bei 139° bis 140° siedende Flüssigkeit abscheiden, welche man früher für ein chemisches Individuum ansah und Xylol genannt hat. Spätere Untersuchungen zeigten jedoch, dass das Xylol ein Gemisch der drei isomeren Dimethylbenzole ist, die, da sie fast gleichen Siedepunkt haben, sich daraus nicht isoliren lassen; doch kann man verschiedene Derivate desselben rein daraus darstellen.

Methyltoluol, 1,4 Dimethylbenzol findet sich in geringer Menge im Xylol des Steinkohlentheers. Rein lässt sich dieser Kohlenwasserstoff leicht erhalten, wenn man 1,4 Bromtoluol oder krystallisirtes Dibrombenzol mit Methyljodid und Natrium zusammenbringt und dabei ebenso verfährt, wie bei der synthetischen Darstellung des Toluols aus Brombenzol. Das Methyltoluol ist eine farblose, bei 136° siedende Flüssigkeit, die eigenthümlich, nicht benzolartig riecht und bei 15° krystallinisch erstarrt; durch Oxydation geht sie in Toluylsäure, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H_3\end{cases}$, und Terephtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)$, über. Durch rauchende Salpetersäure wird es leicht, namentlich beim gelinden Erwärmen, in ein Gemisch von zwei isomeren Dinitroverbindungen, $C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)_2$, übergeführt, die sich durch Krystallisation aus Alkohol von einander trennen lassen. Das schwerer lösliche α-Dinitromethyltoluol krystallisirt in zolllangen, dünnen, farblosen Nadeln, die bei 123·5° schmelzen. Das leichter lösliche β-Dinitromethyltoluol bildet grosse, farblose, durchsichtige, monokline Krystalle und schmilzt bei 93°. Durch Einwirkung eines Gemisches von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure erhält man Trinitromethyltoluol, $C_6H(NO_2)_3(CH_3)_2$, das aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirt, und bei 137° schmilzt.

Monobrommethyltoluol, $C_6H_3Br(CH_3)_2$, entsteht, wenn man zu dem mit Eis abgekühlten Kohlenwasserstoff Brom in kleinen Portionen zusetzt. Es ist eine farblose, bei 205° siedende Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch. Durch weitere Einwirkung von Brom entsteht Dibrommethyltoluol,

$C_6H_2(Br_2)(CH_3)_2$, das aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 72° schmelzen.

1,3 Dimethylbenzol oder Isoxylol bildet den Hauptbestandtheil des Steinkohlentheerxylols. Rein erhält man die Verbindung durch Destillation der Mesytilensäure, $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$, mit Kalk. Diese Säure ist das erste Oxydationsproduct des Mesytilens, eines Trimethylbenzols, in dem die drei Seitenketten die Stellung 1,3,5 haben; es folgt hieraus, dass im Isoxylol den Methylgruppen die Stellung 1,3 (oder was dasselbe ist 1,5 oder 3,5) zukommt. Es ist eine dem Methyltoluol ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 138° siedet, von verdünnter Salpetersäure beim Erhitzen kaum angegriffen wird und durch Chromsäure zu Isophtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, oxydirt wird. Da das Methyltoluol leicht von verdünnter Salpetersäure zu Toluylsäure oxydirt wird, so lässt sich aus Steinkohlentheerxylol ein annähernd reines Isoxylol erhalten, indem man das erstere längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure erwärmt. Von den Substitutionsproducten des Isoxylols sind nur einige rein dargestellt worden; die meisten sind aus Steinkohlentheerxylol erhalten worden und sind daher wohl Gemische, in denen aber die Isoverbindungen vorherrschen.

Leitet man Chlor in kaltgehaltenes oder mit Jod versetztes Xylol, so erhält man Monochlorxylol, $C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$, eine farblose, bei 183° siedende, sehr beständige Flüssigkeit; wirkt aber Chlor auf siedendes Xylol ein, so bildet sich das bei 193° siedende Tolylchlorid, $C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\CH_3\end{cases}$.

Monobromxylol, $C_6H_3Br\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$, ist eine farblose, aromatische, bei 205° siedende Flüssigkeit; Dibromxylol, $C_6H_2Br_2\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$, krystallisirt in perlglänzenden Blättchen, schmilzt bei 69° und siedet bei 256°.

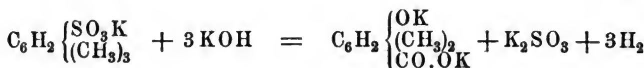
Nitroxylol, $C_6H_3NO_2\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$, bildet sich neben Dinitroxylol, wenn man Xylol mit rauchender Salpetersäure zusammenbringt. Es ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die bei 239° siedet und durch Reduction in Amidoxylol (Xylidin) übergeht, eine farblose Flüssigkeit, die bei 216° siedet und mit Säuren sich zu schön krystallisirenden Salzen vereinigt.

Dinitroisoxylol, $C_6H_2(NO_2)\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$, krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzenden Prismen und schmilzt bei 93⁰. Die aus rohem Xylol dargestellte Verbindung besitzt genau dieselben Eigenschaften.

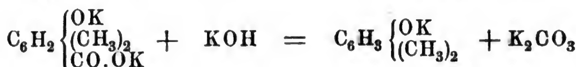
Trinitroisoxylol, $C_6H(NO_2)_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$, bildet farblose Krystalle, die bei 177⁰ schmelzen.

Orthoxylol oder 1,2 Dimethylbenzol entsteht beim Erhitzen der Paraxylylsäure, $C_6H_3(CH_3)_2CO.OH$, mit Aetzkalk. Es ist eine farblose, nicht gerade angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 140⁰ siedet. Von den zwei anderen Xylolen unterscheidet es sich dadurch, dass es nur schwierig feste Nitroverbindungen bildet. Durch verdünnte Salpetersäure wird es langsam zu 1,2 Toluylsäure oxydirt.

Xylenole, $C_6H_3(OH)\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$. Wird das Kaliumsalz der Sulfosäure des Mesitylens (vergl. S. 472) mit Kali geschmolzen, so bildet sich, wenn man bis 250⁰ erhitzt, Oxymesitylensäure, $C_6H_2(OH)(CH_3)_2CO.OH$, beim Erhitzen auf 290⁰ dagegen Isoxylenol oder Hydroxylisoxylol, $C_6H_3(OH)\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$:



$$C_6H_2\left\{\begin{matrix}SO_3K\\(CH_3)_3\end{matrix}\right. + 3\,KOH = C_6H_2\left\{\begin{matrix}OK\\(CH_3)_2\\CO.OK\end{matrix}\right. + K_2SO_3 + 3\,H_2$$



$$C_6H_2\left\{\begin{matrix}OK\\(CH_3)_2\\CO.OK\end{matrix}\right. + KOH = C_6H_3\left\{\begin{matrix}OK\\(CH_3)_2\end{matrix}\right. + K_2CO_3$$

Da die Mesytilensäure mit Kalk erhitzt Isoxylol liefert, so muss das so erhaltene Phenol jedenfalls ein Isoxylolphenol sein. Es bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 73⁰ und siedet bei 216⁰. Wie es scheint, dasselbe Phenol entsteht, wenn man das rohe Xylol mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und die so gebildete Xylolsulfosäure in das Kaliumsalz verwandelt und dasselbe mit Aetzkali schmilzt. Nebenbei bildet sich bei dieser Reaction auch ein flüssiges Xylenol, eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 211·5⁰ siedet.

Im schweren Steinhohlentheeröl und im Buchholzkreosot sind ebenfalls ein oder mehrere Xylenole enthalten, die aber bis jetzt noch nicht rein erhalten werden konnten. Behandelt

man den über 210° siedenden Theil des Kreosots oder Steinkohlenöls mit Braunstein und Schwefelsäure, so erhält man das Xylochinon oder Phloron, $C_6H_2(CH_3)_2O_2$, das in goldgelben, schiefen rhombischen Säulen krystallisirt und beim Erwärmen einen Augen und Schleimhäute angreifenden Geruch verbreitet, in heissem Wasser ziemlich löslich und ohne Zersetzung sublimirbar ist. Durch Einwirkung von schwefliger Säure geht es in Hydrophloron, $C_6H_2(CH_3)_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, über, das aus kochendem Wasser in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, und durch oxydirende Körper wieder in Phloron übergeführt wird.

Das Betaorcin, $C_8H_{10}O_2$, welches aus Usninsäure und anderen in Flechten enthaltenen Säuren auf ähnliche Weise wie Orcin erhalten wird, ist wahrscheinlich ebenfalls ein Bihydroxylxylol. Dasselbe bildet quadratische Säulen, ist sublimirbar, in Wasser und Alkohol löslich und färbt sich mit Ammoniak an der Luft roth; mit Aetzkali und Pottasche erzeugt es einen purpurrothen Farbstoff.

Tolyl- und Toluylverbindungen.

Tolylalkohol, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2OH\end{cases}$. Wie oben erwähnt, erhält man beim Einleiten von Chlor in siedendes Xylol (Isoxylol) das bei 193° siedende Tolylchlorid (Xylylchlorid), $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2Cl\end{cases}$, eine unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei 193° siedet. Erhitzt man diese Verbindung mit Silberacetat, so entsteht Tolylacetat, eine angenehm riechende, bei 226° siedende Flüssigkeit, die durch Einwirkung von weingeistiger Aetzkalilösung in Tolylalkohol verwandelt wird, der in farblosen Nadeln krystallisirt, bei 59° schmilzt, bei 217° siedet und wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol löslich ist.

Erhitzt man Tolylchlorid mit weingeistigem Ammoniak, so bilden sich die drei Aminbasen des Tolyls. Das Tolylamin oder Xylylamin, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2NH_2\end{cases}$, ist eine farblose, stark alkalische und nach Häringslake riechende Flüssigkeit, die bei 196°

siedet. Ditolylamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4.CH_3.CH_2)_2\\ H\end{matrix}\right\}N$, ist eine ähnliche Flüssigkeit, die nicht ohne Zersetzung flüchtig ist.

Tritolylamin, $(C_6H_4.CH_3.CH_2)_3N$, ist ein zähes, farbloses Oel, das schwach alkalisch reagirt und sich bei der Destillation zersetzt.

Die drei Tolylamine neutralisiren Säuren und bilden gut krystallisirende Salze.

1,4 Toluylsäure, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\ CO.OH\end{matrix}\right.$, entsteht, wenn man zu 1,4 Bromtoluol Natrium setzt und Kohlendioxid einleitet. Aus Methyltoluol erhält man sie, indem man dasselbe mit verdünnter Salpetersäure (20 Proc.) mehrere Tage in einem Apparate mit aufwärts gerichtetem Kühler erhitzt. Die so erhaltene rohe Säure muss, um sie von Nitroproducten zu befreien, mit Wasser destillirt oder mit Zinn und Salzsäure behandelt werden.

Sie krystallisirt in feinen farblosen Nadeln, die wenig in kaltem, ziemlich in heissem Wasser löslich sind. Sie schmilzt bei 176^0 und sublimirt leicht beim Erhitzen. Mit Chromsäure oxydirt geht sie in Terepthalsäure über. Gegen substituirend wirkende Körper verhält sie sich gerade wie Benzoësäure.

1,3 Isotoluylsäure entsteht nicht, wenn man Isoxylol mit verdünnter Salpetersäure kocht, indem dieser Kohlenwasserstoff davon nicht angegriffen wird. Erhitzt man aber Bromisoxylol mit einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Kaliumdichromat, so erhält man zwei isomere gebromte Säuren, von denen die eine bei 205^0 und die andere bei 185^0 schmilzt. Behandelt man eine wässerige Lösung der ersteren mit Natriumamalgam, so entsteht die in feinen Nadeln krystallisirende, bei 90^0 schmelzende Isotoluylsäure, welche leicht mit Wasserdämpfen flüchtig ist und mit Chromsäure oxydirt Isophtalsäure liefert.

1,2 Toluylsäure bildet sich langsam, wenn 1,2 Xylol mit verdünnter Salpetersäure gekocht wird. Aus heisser verdünnter wässeriger Lösung krystallisirt sie in grossen, wasserhellen Spiessen, die bei 102^0 schmelzen.

Tolylenglycol, $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\CH_2OH\end{cases}$. Bei Einwirkung von Chlor oder Brom auf Methyltoluol in der Wärme erhält man die Verbindungen $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ und $C_6H_4(CH_2Br)_2$, die mit ihrem dreissigfachen Gewicht Wasser auf 180⁰ erwärmt Tolylenglycol liefern:



$$C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{cases} + 2H_2O = C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\CH_2OH\end{cases} + 2HCl$$

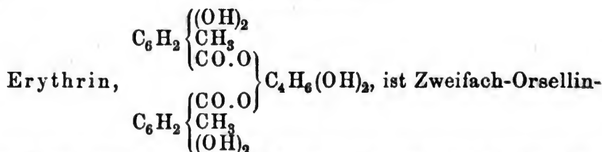
Es krystallisirt in weissen, undurchsichtigen Nadeln, die bei 112⁰ schmelzen und in Wasser löslich sind.

Mit Salzsäure erwärmt setzt es sich in Tolylendichlorid um. Ebenso verhält es sich gegen Brom- und Jodwasserstoff. Oxydirende Körper führen es in Terephtalsäure über.

Oxymethyl-Phenylameisensäure, $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\CO.OH\end{cases}$. Diese Verbindung entsteht, wenn man auf gegen 160⁰ erhitzte 1,4 Toluylsäure Bromdampf wirken lässt und die erhaltene gebromte Säure mit Barytwasser kocht; sie krystallisirt in platten Nadeln, und löst sich leichter in Wasser als Toluylsäure.

Kresotinsäure, $C_6H_3OH\begin{cases}CH_3\\CO.OH\end{cases}$, entsteht der Salicylsäure ganz analog bei Einwirkung von Natrium und Kohlendioxid auf Kresol aus Steinkohlentheer (1,4). Sie ist in Wasser wenig löslich und krystallisirt in farblosen Prismen, die bei 153⁰ schmelzen. Mit Eisenchlorid giebt sie eine intensiv violette Färbung. Die zwei anderen Kresole liefern bei derselben Reaction zwei isomere, aber noch nicht näher untersuchte Kresotinsäuren.

Orsellinsäure, $C_6H_2\begin{cases}(OH)_2\\CH_3\\CO.OH\end{cases}$, entsteht, wenn Erythrin mit Barytwasser gekocht wird, sowie beim Erhitzen einer neutralen Lösung von Lekanorsäure in Kalkwasser. Sie krystallisirt in farblosen Prismen, die sauer und bitter schmecken und in Wasser löslich sind. Bei der trocknen Destillation zerfällt sie in Kohlendioxid und Orcin (vergl. Seite 428).

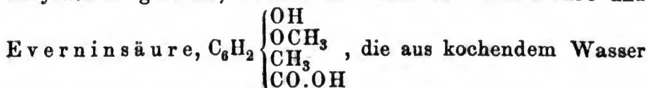


Erythrin, $\left.\begin{array}{l}C_6H_2\left\{\begin{array}{l}(OH)_2\\ CH_3\\ CO.O\end{array}\right.\\ C_6H_2\left\{\begin{array}{l}CO.O\\ CH_3\\ (OH)_2\end{array}\right.\end{array}\right\}C_4H_6(OH)_2$, ist Zweifach-Orsellinsäure-Erythritäther und findet sich in den zur Orseillefabrikation dienenden Flechten (Rocella und Lecanoraarten). Seine Darstellung ist schon unter Orcin angegeben. Es ist in Wasser fast unlöslich; aus Alkohol krystallisirt es in kugelförmigen Aggregaten.



Lecanorsäure oder Diorsellinsäure, $O\left\{\begin{array}{l}C_6H_2\left\{\begin{array}{l}OH\\ CH_3\\ CO.OH\end{array}\right.\\ C_6H_2\left\{\begin{array}{l}OH\\ CH_3\\ CO.OH\end{array}\right.\end{array}\right.$, findet sich ebenfalls in verschiedenen Farbeflechten und wird daraus mit Kalkmilch ausgezogen und aus der Lösung mit Salzsäure gefällt. In Wasser ist sie unlöslich; aus Alkohol krystallisirt sie in farblosen Prismen.

Derselben sehr ähnlich ist die Evernsäure, die in *Evernia prunastri* vorkommt. Dieselbe unterscheidet sich von der Lecanorsäure dadurch, dass sie an der Stelle eines Wasserstoffatoms in einem der Hydroxyle Methyl enthalten ist. Mit Barytwasser gekocht, zerfällt sie daher in Orsellinsäure und



Everninsäure, $C_6H_2\left\{\begin{array}{l}OH\\ OCH_3\\ CH_3\\ CO.OH\end{array}\right.$, die aus kochendem Wasser in feinen Nadeln krystallisirt.

Terephtalsäure, $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\ CO.OH\end{array}\right.$. Diese Säure ist ein Oxydationsproduct des Methyltoluols, Aethyl-, Propyl-, Amyltoluols, der Toluylsäure, Aethylbenzoësäure und vieler anderer aromatischer Verbindungen, die zwei kohlenstoffhaltige Seitenketten in der Stellung 1,4 enthalten. Auch aus Terpentinöl erhält man sie durch Oxydation mit Chromsäure. Zu ihrer

Darstellung erhitzt man den betreffenden Körper mit einer Lösung, die aus 2 Theilen Kaliumdichromat, 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 15 Theilen Wasser besteht. Die Terephtalsäure ist ein weisses krystallinisches Pulver, das in Wasser, Weingeist und Aether fast unlöslich ist. Beim Erhitzen sublimirt sie ohne zu schmelzen. Sie bildet krystallisirbare Salze, von denen das Calcium- und Baryumsalz in Wasser wenig löslich sind. Behandelt man ihre alkalische Lösung mit Natriumamalgam, so bildet sich ein Additionsproduct, die Hydroterephtalsäure, $C_6H_6\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$, ein der Terephtalsäure ähnliches weisses Pulver.

Das Nitril der Terephtalsäure oder Dycyanbenzol, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right.$, entsteht, wenn man ein Gemisch von brombenzolsulfosaurem Kalium und Kaliumcyanid der trocknen Destillation unterwirft. Es bildet prismatische Nadeln, die in Wasser nicht und kochendem Weingeist wenig löslich sind. Es riecht angenehm aromatisch und liefert mit starker Kalilauge gekocht Ammoniak und Terephtalsäure.

Isophtalsäure. Bildet sich, wenn man Isoxylol mit Chromsäure oxydirt. Sie krystallisirt in haarfeinen Nadeln, schmilzt über 300° und ist ohne Zersetzung sublimirbar. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in siedendem Wasser ist sie sehr schwer, in Alkohol leichter löslich.

Diese Säure entsteht auch synthetisch, wenn man gleiche Theile Natriumformiat und Kaliumsulfobenzoat zusammenschmilzt:



$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.OK\\SO_3K\end{matrix}\right. + CO\left\{\begin{matrix}H\\ONa\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OK\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}SO_3$$

Phtalsäure. Diese dritte isomere Säure sollte theoretisch durch Oxydation von 1,2 Xylol und 1,2 Toluylsäure entstehen, kann aber auf diese Weise nicht erhalten werden, da sie durch verdünnte Chromsäure selbst weiter zu Kohlendioxid und Wasser oxydirt wird. Sie entsteht aber bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Naphtalin und mehrere Derivate dieses Kohlenwasserstoffs, sowie auch einige Derivate des Anthracens, welche Verbindungen ebenfalls einen Benzolring enthalten, in dem an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen der Wasserstoff durch Kohlenstoff ersetzt ist. Die Phtalsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem sowie in Wein-

geist leicht löslich; sie krystallisirt in Blättern oder kurzen dicken Prismen. Bei 175⁰ schmilzt sie und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen in Wasser und Phtalsäureanhydrid, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}O$, das in langen Nadeln sublimirt, die bei 129⁰ schmelzen. Erhitzt man ihr Calciumsalz mit gelöschtem Kalk auf 300⁰, so entsteht Benzoësäure; beim stärkeren Erhitzen aber bildet sich Benzol.

Aethylbenzol, $C_6H_5.C_2H_5$.

Dieser Kohlenwasserstoff wird erhalten, wenn man Natrium auf ein mit wasserfreiem Aether versetztes Gemisch von krystallisirtem Brombenzol und Aethylbromid einwirken lässt. Es ist eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 134⁰ siedet und bei der Oxydation Benzoësäure liefert.

Wirkt man mit reinem (jodfreiem) Brom darauf ein, so findet Substitution in der Aethylgruppe statt und es entsteht Styrolylbromid, $C_6H_5.C_2H_4Br$; ist dagegen Jod gegenwärtig, so bildet sich das Monobromäthylbenzol, $C_6H_4Br.C_2H_5$, eine farblose Flüssigkeit, die bei 199⁰ siedet und dieselbe Beständigkeit zeigt, wie das Brombenzol.

Rauchende Salpetersäure sowie ein Gemisch derselben mit concentrirter Schwefelsäure erzeugen nur flüssige Nitroverbindungen, wodurch es sich von den isomeren Xylolen unterscheidet. Setzt man zu durch Eiswasser abgekühltes Aethylbenzol so viel Salpetersäure, dass klare Lösung erfolgt, so bildet sich ein Gemisch von zwei isomeren Nitroäthylbenzolen, $C_6H_4NO_2.C_2H_5$, von denen das eine, das bei 246⁰ siedet, bei der Oxydation Nitrodracylsäure liefert und folglich die Seitenketten die Stellung 1,4 haben. Das zweite Nitroäthylbenzol siedet bei 227⁰ und liefert mit verdünnter Salpetersäure erhitzt keine Säure, sondern wird vollständig verbrannt.

Durch Reduction erhält man aus der ersteren Verbindung das 1,4 Amidoäthylbenzol, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\C_2H_5\end{matrix}\right.$, eine farblose, bei 214⁰ siedende Flüssigkeit; die aus dem isomeren Nitroäthylbenzol erhaltene Amidoverbindung siedet bei 210⁰ und ist ebenfalls farblos und flüssig.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Aethylbenzol

unter Bildung von Aethylbenzolsulfosäure auf. Schmilzt man deren Kaliumsalz mit Aetzkali und erhitzt auf 280⁰, so entsteht Aethylphenol, $C_6H_4\begin{cases}OH\\C_2H_5\end{cases}$, das man aus der Schmelze mit Säuren abscheidet. Dasselbe bildet im wasserfreien Zustande farblose, prismatische Krystalle, die bei 48⁰ schmelzen; es siedet bei 210⁰ und ist dem gewöhnlichen Phenol täuschend ähnlich.

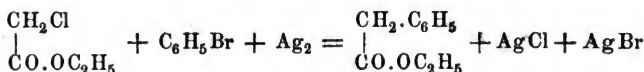
Isomer mit dieser Verbindung ist das Phlorol, das beim Erhitzen der Phloretinsäure, $C_6H_4\begin{cases}OH\\C_2H_4.CO_2H\end{cases}$, mit Aetzbaryt entsteht; es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 220⁰ siedet.

Styrolylverbindungen.

Styrolylchlorid, $C_6H_5.C_2H_4Cl$, bildet sich, wenn man Chlor in siedendes Aethylbenzol einleitet; es ist eine farblose Flüssigkeit, die gegen 200⁰ siedet und sich bei der Destillation zum Theil in Salzsäure und Styrolen oder Aethenylbenzol zersetzt. Die Bildung des Styrolylbromids, $C_6H_5.C_2H_4Br$, aus Aethylenbenzol ist schon oben erwähnt worden. Dasselbe ist eine farblose Flüssigkeit, die sich, unter gewöhnlichem Luftdruck destillirt, zum Theil zersetzt unter Bildung von Bromwasserstoff und Aethenylbenzol, $C_6H_5C_2H_3$, sich aber bei vermindertem Luftdruck destilliren lässt. Erhitzt man es mit einer Lösung von Ammoniak oder Aetzkali in Weingeist, so entsteht Styrolyläthyläther, $\left.\begin{matrix}C_6H_5.C_2H_4\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 187⁰ siedet. Die übrigen Styrolylverbindungen sind noch wenig untersucht. Erhitzt man das Bromid mit Kaliumbenzoat auf 180⁰, so entsteht neben Aethenylbenzol auch Styrolylbenzoat, $\left.\begin{matrix}C_6H_5.C_2H_4\\C_6H_5.CO\end{matrix}\right\}O$, das farblose Krystalle bildet und durch Alkalien unter Bildung von Styrolylalkohol, $C_6H_5.C_2H_4.OH$, zersetzt wird. Dieser Alkohol ist eine schwere, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 225⁰ siedet.

Phenylessigsäure, Alphatoluylsäure, $C_6H_5.CH_2.CO_2H$. Diese Säure bildet sich ohne Zweifel bei Oxydation des Styro-

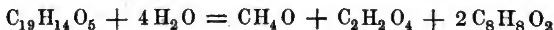
lylalkohols, ist aber bis jetzt nicht so erhalten worden. Ihr Nitril, $C_6H_5.CH_2.CN$, entsteht durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Benzylchlorid; es ist eine dem Benzonitril ähnliche Flüssigkeit, welche bei 229° siedet und mit Kalilauge gekocht Phenylessigsäure liefert. Diese Säure entsteht ferner, wenn man Aethylchloracetat mit Brombenzol und Silberpulver erhitzt:



$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} + C_6H_5Br + Ag_2 = \begin{matrix} CH_2.C_6H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} + AgCl + AgBr$$

Man erhält so den Aethyläther der Säure, aus dem man die Säure auf bekannte Weise abscheidet. Weiter noch entsteht sie durch Reduction der gleich zu beschreibenden Phenylglycolsäure mit Jodwasserstoff, sowie durch Kochen der Vulpinsäure mit Barytwasser. Die Phenylessigsäure krystallisirt in breiten, glänzenden Blättern, schmilzt bei 76·5° und siedet bei 261°. Durch Chromsäure wird sie zu Benzoësäure oxydirt. Mit gelöschtem Kalk erhitzt giebt sie Toluol. Gegen Chlor, Brom, concentrirte Salpetersäure u. s. w. verhält sie sich der Benzoësäure ganz analog.

Vulpinsäure, $C_{19}H_{14}O_5$. Diese Säure kommt in verschiedenen Flechtenarten (*Cetraria vulpina*, *Parmelia parietina*) vor; man erhält sie daraus durch Ausziehen mit Kalkmilch und Fällen mit Salzsäure. Sie bildet gelbe Krystalle, ist nicht in Wasser, wenig in Alkohol, leichter in Aether löslich. Kocht man sie mit Barytwasser, so entstehen Methylalkohol, Oxalsäure und Phenylessigsäure:



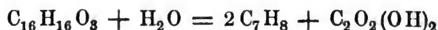
$$C_{19}H_{14}O_5 + 4H_2O = CH_4O + C_2H_2O_4 + 2C_8H_8O_2$$

Mit verdünnter Kalilauge gekocht zerfällt sie in Kohlendioxid, Methylalkohol und Oxatolylsäure, $C_{16}H_{16}O_3$:



$$C_{19}H_{14}O_5 + 3H_2O = C_{16}H_{16}O_3 + CH_3OH + 2CO_2$$

Die Oxatolylsäure krystallisirt in vierseitigen Säulen, die bei 154° schmelzen; sie ist fast nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol löslich. Kocht man sie mit concentrirter Kalilauge, so zerfällt sie in Oxalsäure und Toluol:



$$C_{16}H_{16}O_3 + H_2O = 2C_7H_8 + C_2O_2(OH)_2$$

Die Constitution der Vulpinsäure und Oxatolylsäure ist noch ganz unbekannt.

Methylphenylketon oder Acetylbenzol, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CO$, entsteht bei der trocknen Destillation eines Gemisches gleicher Molecüle von Calciumformiat und Benzoat. Es ist eine farblose, bei 198° siedende Flüssigkeit, die mit rauchender Salpetersäure in der Kälte behandelt das in Nadeln krystallisirende Methylnitrophenylketon, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_6H_4NO_2\end{matrix}\right\}CO$, giebt; eine damit isomere Verbindung entsteht, wenn man in der Wärme operirt; es ist ein rothgelber Syrup.

Leitet man Chlor in das siedende Keton, so entsteht Acetylbenzolchlorid, $\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CO$, farblose Tafeln, die bei 41° schmelzen, bei 246° sieden und stechend riechen. Erhitzt man dieses Chlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat, so erhält man Acetylbenzolacetat, grosse rhombische Tafeln, die bei 44° schmelzen, bei 270° sieden und mit weingeistiger Kalilösung behandelt den noch nicht ganz rein erhaltenen, aromatisch riechenden Acetylbenzolalkohol, $C_6H_5.CO.CH_2.OH$, geben.

Secundärer Styrolylalkohol, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CH.OH$, entsteht, wenn Natriumamalgam auf eine Lösung von Methylphenylketon in verdünntem Weingeist einwirkt; er krystallisirt in farblosen Spiessen, die bei 120° schmelzen.

Phenylglycolsäure, Mandelsäure, $C_6H_5.CH(OH)CO_2H$, wird erhalten, wenn man eine mit Salzsäure und Blausäure versetzte Lösung von Bittermandelöl längere Zeit auf 90° erhitzt, eine Bildungsweise, die ganz analog der von Milchsäure aus Aldehyd ist. Sie krystallisirt in leicht in Wasser löslichen Prismen, durch Oxydation wird sie in Benzoësäure verwandelt. Mit Jodwasserstoff erhitzt, wird sie unter Ausscheidung von Jod zu Phenylessigsäure reducirt, gerade wie unter diesen Umständen die Glycolsäure in Essigsäure übergeht. Die Mandelsäure ist isomer mit Kresotinsäure.

Aethenylbenzol, Styrolen, $C_6H_5.C_2H_3$.

Dieser Kohlenwasserstoff ist im flüssigen Storax (von *Styrax officinalis*) enthalten und wird daraus durch Destillation mit

Wasser gewonnen. Styrolen bildet sich auch, wenn Zimmtsäure (Phenylacrylsäure), $C_6H_5C_2H_2.CO_2H$, mit Aetzbaryt destillirt wird, sowie beim Erhitzen von Styrolylbromid für sich oder mit Kalilauge, welches dabei in Bromwasserstoff und Styrolen zerfällt. Ferner entsteht es, wenn man den secundären Styrolylalkohol mit Zinkchlorid erhitzt, und neben Benzol, wenn Acetylen zur dunkeln Rothgluth erhitzt wird und scheint auch im Steinkohlentheer enthalten zu sein.

Es ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die aromatisch riecht und bei 146^0 siedet. Beim Aufbewahren geht es allmählich, beim Erhitzen auf 200^0 rasch in das polymere Metastyrolen über, eine durchsichtige amorphe Masse, die bei der Destillation wieder in Styrolen übergeht.

Mit Salzsäure auf 170^0 erhitzt geht es in Distyrolen, $C_{16}H_{16}$, über, eine ölige Flüssigkeit, die beim Erhitzen für sich kein Metastyrolen bildet.

Der natürlich vorkommende Kohlenwasserstoff dreht die Ebene des polarisirten Lichtes, der künstlich erhaltene nicht. Das Styrolen ist als Aethylen zu betrachten, in dem ein Wasserstoffatom durch C_6H_5 ersetzt ist. Es verbindet sich daher direct mit den Elementen der Chlorgruppe. Das Styrolenchlorid, $C_6H_5C_2H_3Cl_2$, ist eine farblose Flüssigkeit; das Bromid und Jodid sind fest und krystallinisch. Mit Aetzkalk erhitzt erhält man daraus die flüssigen Verbindungen Monochlor und Monobromstyrolen. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in das in grossen Prismen krystallisirende Nitrostyrolen, $C_6H_4.NO_2.C_2H_3$. Von verdünnter Salpetersäure und Chromsäure wird es zu Benzoësäure oxydirt.

Acetenylbenzol, $C_6H_5.C_2H$.

Dieser Körper wird aus dem Styrolen durch dieselbe Reaction erhalten, wie das Acetylen aus Aethylen, nämlich, indem man Styrolendibromid mit weingeistiger Kalilösung erhitzt:



$$C_6H_5.CHBr.CH_2Br \quad = \quad C_6H_5.C{\equiv}CH \quad + \quad 2\,HBr$$

Aus Phenylmethylketon lässt es sich in derselben Weise darstellen, wie Allylen aus Aceton. Durch Einwirkung von Phos-

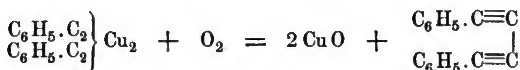
phorchlorid erhält man daraus $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}CCl_2$, das durch weingeistige Kalilösung in Salzsäure und in Acetenylbenzol zerfällt.

Ferner entsteht es, wenn man Phenylpropiolsäure, $C_6H_5 . C_3HO_2$ (siehe Seite 480), mit Wasser auf 120⁰ erhitzt oder deren Baryumsalz der trocknen Destillation unterwirft:



$$C_6H_5.C{\equiv}CO.OH \quad = \quad C_6H_5.C{\equiv}CH \quad + \quad CO_2$$

Das Acetenylbenzol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die aromatisch riecht und bei 140⁰ siedet. Es ist phenylirtes Acetylen und giebt wie die Glieder der Acetylenreihe Metallverbindungen. Löst man es in reinem Aether auf und setzt Natrium hinzu, so bildet sich unter Entwicklung von Wasserstoff ein weisses Pulver, das Acetenylbenzolnatrium, $C_6H_5.C_2Na$, das an der Luft sich erhitzt und mit Hinterlassung eines Rückstandes von Kohle und Natriumcarbonat verglimmt. Durch Wasser wird es in Acetenylbenzol und Aetznatron verwandelt. Vermischt man eine ammoniakalische Lösung von Cuprochlorid mit einer sehr verdünnten alkoholischen Lösung von Acetenylbenzol, so scheidet sich ein gelber Niederschlag von Acetenylbenzolkupfer, $\left.\begin{matrix}C_6H_5.C_2\\C_6H_5.C_2\end{matrix}\right\}Cu_2$, aus. Die ähnlich erhaltene Silberverbindung ist ein hellgraues Pulver. Schüttelt man Acetenylbenzolkupfer mit einer gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung bei Luftzutritt, so löst sie sich auf unter Bildung von Cuproxid und Diacetenylphenyl, $C_{16}H_{10}$:

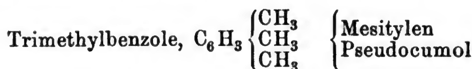


$$\left.\begin{matrix}C_6H_5.C_2\\C_6H_5.C_2\end{matrix}\right\}Cu_2 \quad + \quad O_2 \quad = \quad 2\,CuO \quad + \quad \begin{matrix}C_6H_5.C{\equiv}C\\ \qquad\quad | \\C_6H_5.C{\equiv}C\end{matrix}$$

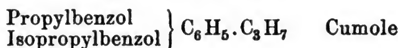
Das Diacetenylphenyl krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, die bei 94⁰ schmelzen; es verbindet sich direct mit vier Molecülen Brom zu der Verbindung $\begin{matrix}C_6H_5.CBr{=}CBr\\ \qquad\qquad | \\C_6H_5.CBr{=}CBr\end{matrix}$ einer zähen Masse.

Verbindungen mit neun Atomen Kohlenstoff.

Die Kohlenwasserstoffe, von denen sich die hierher gehörigen Verbindungen ableiten, sind die folgenden:

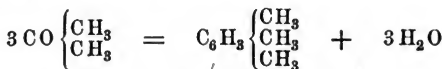








Mesitylen. Dieser Kohlenwasserstoff findet sich neben dem isomeren Pseudocumol und wahrscheinlich einem dritten Isomeren im Steinkohlentheer. Rein erhält man ihn durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton:



Dem Aceton werden die Elemente des Wassers entzogen und die drei zurückbleibenden Reste $CH—C—CH_3$ vereinigen sich zusammen. Gerade wie drei Acetylene sich zu Benzol condensiren, so treten hier drei methylirte Acetylene zu dreifach methylirtem Benzol zusammen. Es folgt hieraus, dass die drei Seitenketten CH_3 die symmetrische Stellung 1,3,5 einnehmen.

Um reines Mesytilen darzustellen bringt man in eine Retorte trocknen Sand, dann ein Volum Aceton und giesst dann langsam ein kaltes Gemisch von 1 Volum concentrirter Schwefelsäure und $\frac{1}{2}$ Volum Wasser hinzu. Man lässt 24 Stunden

stehen und destillirt dann. Aus dem Destillat, das noch viel unangegriffenes Aceton und andere Körper enthält, wird das Mesitylen durch fractionirte Destillation abgeschieden. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 163° siedet und eigenthümlich aromatisch riecht.

Monochlormesitylen, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}Cl\\(CH_3)_3\end{matrix}\right.$, entsteht durch Einleiten von Chlor in gut abgekühltes Mesitylen; nebenbei entstehen immer grössere Mengen von Dichlor- und Trichlormesitylen, die man durch fractionirte Destillation von einander trennt. Die Monochlorverbindung siedet bei 205° und ist eine wasserhelle Flüssigkeit. Das Dichlormesitylen, $C_6H\left\{\begin{matrix}Cl_2\\(CH_3)_3\end{matrix}\right.$, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen, schmilzt bei 59° und siedet bei 244°. Trichlormesitylen, $C_6\left\{\begin{matrix}Cl_3\\(CH_3)_3\end{matrix}\right.$, ist ebenfalls ein fester Körper, der bei 204° schmilzt und ohne Zersetzung in langen, glänzenden Spiessen sublimirt.

Monobrommesitylen, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}Br\\(CH_3)_2\end{matrix}\right.$, ist eine farblose, bei 225° siedende und unter 0° erstarrende Flüssigkeit. Dibrommesitylen, $C_6H\left\{\begin{matrix}Br_2\\(CH_3)_3\end{matrix}\right.$, und Tribrommesitylen sind feste Körper, die schön krystallisiren; ersteres schmilzt bei 60° und das letztere bei 224°.

Nitromesitylen, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}NO_2\\(CH_3)_3\end{matrix}\right.$, entsteht neben Mesitylensäure, wenn Mesitylen mit gewöhnlicher Salpetersäure erwärmt wird. Es krystallisirt aus Alkohol in zolllangen, dicken Prismen, schmilzt bei 41° und siedet zwischen 240° bis 250°. Löst man Mesitylen in rauchender Salpetersäure auf, so erhält man Dinitromesitylen, $C_6H\left\{\begin{matrix}(NO_2)_2\\(CH_3)_3\end{matrix}\right.$, das in feinen, stark glänzenden, farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 86° schmelzen.

Trinitromesitylen, $C\left\{\begin{matrix}(NO_2)_3\\(CH_3)_3\end{matrix}\right.$, bildet sich durch Einwirkung eines Gemisches von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure; es ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt in bei 232° schmelzenden Nadeln.

Amidomesitylen, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}NH_2\\(CH_3)_3\end{matrix}\right.$. Nitromesitylen wird

beim Kochen mit Zinn und Salzsäure erst nach längerer Zeit aufgelöst; es bildet sich Amidomesitylen, welches durch Kali aus dem Hydrochlorat abgeschieden, ein farbloses Oel bildet, das bei 0⁰ noch nicht erstarrt. Es verbindet sich mit Säuren zu wohl krystallisirten Salzen.

Diamidomesitylen, $C_6H\begin{cases}NH_2\\(CH_3)_3\end{cases}$. Durch Reduction der Dinitroverbindung erhalten, krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, die bei 90⁰ schmelzen und stärker erhitzt sublimiren. Es bildet ebenfalls gut charakterisirte Salze.

Mesitylenschwefelsäure, $C_6H_2\begin{cases}SO_3H\\(CH_3)_3\end{cases}$. Das Mesitylen löst sich leicht in rauchender Schwefelsäure beim gelinden Erwärmen auf; beim Erkalten scheidet sich die Mesitylenschwefelsäure in Nadeln aus. Schmilzt man das Kaliumsalz mit Aetzkali, so entsteht kein Phenol des Mesitylens, sondern Oxymesitylensäure, die bei stärkerem Erhitzen der Mischung in Isoxylenol übergeht (vergleiche Seite 458).

Mesitylensäure, $C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\CO.OH\end{cases}$, entsteht, wenn Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure gekocht wird. Sie ist in Wasser schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt, der Benzoësäure sehr ähnlich, in breiten, glänzenden Blättern, die bei 166⁰ schmelzen und leicht sublimiren. Unter den Salzen zeichnet sich das des Calciums, $2[(C_6H_2(CH_3)_2CO_2)_2Ca] + H_2O$, das farblose Krystallkrusten bildet, dadurch aus, dass es in heissem Wasser nicht leichter löslich ist, als in kaltem. Destillirt man die Mesitylensäure mit gelöschtem Kalk, so liefert sie Isoxylol.

Uvitinsäure, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\(CO.OH)_2\end{cases}$, bildet sich neben der Mesitylensäure beim längeren Kochen des Mesitylens mit verdünnter Salpetersäure und beim Kochen von Pyrotraubensäure mit Aetzbarytlösung. Bei der letzteren Reaction, welche noch nicht vollständig aufgeklärt ist, entsteht wahrscheinlich auch zugleich die zunächst zu beschreibende Trimesinsäure.

Die Uvitinsäure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln; sie schmilzt bei 287⁰. Mit Aetzkalk erhitzt liefert sie Toluol.

Trimesinsäure, $C_6H_3.(CO.OH)_3$. Diese Säure entsteht

durch Oxydation der beiden vorhergehenden mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure. Sie krystallisirt in kurzen Prismen, die in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht löslich sind. Sie schmilzt bei 300° und sublimirt ohne Zersetzung. Mit gelöschtem Kalk erhitzt zerfällt sie in Kohlendioxid und Benzol. Unter ihren Salzen sind die des Baryums besonders charakteristisch. Das normale Baryummesinat, $[C_6H_3(CO_2)_3]_2\,Ba + H_2O$, ist ein in Wasser fast unlöslicher krystallinischer Niederschlag. Vermischt man die Lösung der freien Säure mit Baryumchlorid, so scheidet sich das saure Salz, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}Ba\\CO.OH\end{matrix}\right. + 4\,H_2O$, in kleinen farblosen Nadeln ab, die schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich sind.

Hexahydromesitylen, $C_6H_9(CH_3)_3$, entsteht, wenn man Mesitylen mit Phosphoniumjodid in zugeschmolzenen Röhren allmählich auf 280° erhitzt:



$$2\,C_9H_{12} + 3\,PH_4J = 2\,C_9H_{18} + 3\,PJ.$$

Dieser Kohlenwasserstoff siedet bei 136°, riecht nach Petroleum und verhält sich gegen oxydirende Körper dem Mesitylen ähnlich, nur wird es schwieriger angegriffen. Rauchende Salpetersäure führt es erst beim Erwärmen vollständig in Trinitromesitylen über.

Pseudocumol. Unter diesem Namen beschrieb man früher den gegen 166° siedenden Bestandtheil des Steinkohlentheeröls. Neuere Untersuchungen haben jedoch ergeben, dass dieser Kohlenwasserstoff ein Gemenge von Mesitylen und einem isomeren Kohlenwasserstoff, der durch Synthese rein dargestellt werden kann und für den man den Namen Pseudocumol beibehalten hat. Das Pseudocumol entsteht durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Methyljodid mit Monobrommethyltoluol oder Monobromisoxylol. Da nun im ersteren die zwei Methylgruppen die Stellungen 1,4 und im letzteren die 1,3 haben, so folgt, dass im Pseudocumol die drei Seitenketten 1,3,4 sind. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 166° siedet.

Monobrompseudocumol, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}Br\\(CH_3)_3\end{matrix}\right.$, bildet sich, wenn Brom auf abgekühltes Pseudocumol einwirkt. Es ist ein fester Körper, der aus heissem Weingeist in Blättern kry-

stallisirt, die bei 73⁰ schmelzen. Bei weiterem Zusatz von Brom entsteht zuerst das flüssige Dibrompseudotoluol und dann Tribrompseudotoluol, das in feinen farblosen Nadeln krystallisirt, die in Alkohol sehr schwer löslich sind.

Nitropseudocumol, $C_6H_2\begin{cases}NO_2\\(CH_3)_2\end{cases}$, erhält man, wenn man den Kohlenwasserstoff tropfenweise in abgekühlte rauchende Salpetersäure fallen lässt. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, stark lichtbrechenden Prismen, schmilzt bei 71^0 und siedet bei 265^0. Das Dinitropseudocumol entsteht in geringer Menge, wenn man die Monitroverbindung mit rauchender Salpetersäure erwärmt; es ist ein dickes, gelbes Oel.

Trinitropseudocumol ist in Alkohol sehr schwer löslich; leichter in Benzol, woraus es in farblosen, durchsichtigen, harten, quadratischen Prismen krystallisirt, welche bei 185^0 schmelzen.

Amidopseudocumol, $C_6H_2\begin{cases}NH_2\\(CH_3)_2\end{cases}$. Erwärmt man Nitropseudocumol mit Zinn und Salzsäure, so krystallisirt beim Erkalten das Doppelsalz $C_6H_2(CH_3)_3NH_2.ClH + SnCl_2$ in glänzenden Blättchen aus. Wird aus dessen Lösung das Zinn mit Salzsäure gefällt und das Filtrat verdunstet, so erhält man das salzsaure Amidopseudocumol in langen prismatischen Krystallen und aus diesem durch Vermischen mit Ammoniak die freie Base, welche aus heissem Wasser und Alkohol in langen seideglänzenden, bei 62^0 schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Xylylsäuren, $C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\CO.OH\end{cases}$. Von verdünnter Salpetersäure wird das Pseudocumol sehr leicht oxydirt. Es bilden sich dabei zwei mit der Mesitylensäure isomere Säuren, die man Xylylsäure und Paraxylylsäure genannt hat, nebst einer zweibasischen, als Xylidinsäure bezeichneten. Um dieselben zu trennen, wird das Oxydationsproduct, mit der vierfachen Menge versetzt, destillirt und diese Operation so lange wiederholt, bis nichts mehr mit den Wasserdämpfen übergeht. Hierbei verflüchtigen sich die zwei einbasischen Säuren nebst etwas Nitropseudocumol. Man neutralisirt mit Soda, destillirt um die Nitroverbindung zu verflüchtigen, scheidet aus dem Natriumsalz die freien Säuren ab, verwandelt sie in die Calciumsalze und krystallisirt dieselben wiederholt um,

wobei immer zuerst das schwer lösliche paraxylylsaure Salz sich ausscheidet. Aus den reinen Salzen scheidet man dann die Säuren mit Salzsäure ab.

Die 2,4 Xylylsäure ist in Wasser schwer löslich; aus Weingeist krystallisirt sie in grossen, farblosen Prismen. Sie schmilzt bei 126°. Dieselbe Säure entsteht auch, wenn man Natrium und Kohlendioxid auf Monobromisoxylol einwirken lässt. Mit gelöschtem Kalk destillirt giebt sie wieder Isoxylol; durch verdünnte Chromsäure wird sie zu Essigsäure und Kohlendioxid oxydirt, während die Mesitylensäure dabei Trimesinsäure liefert.

Die 3,4 Paraxylylsäure ist ebenfalls in Wasser schwer löslich, aber sehr leicht in Alkohol. Aus letzterer Lösung krystallisirt sie in grossen farblosen spiessigen Krystallen. Sie schmilzt bei 163°. Mit gelöschtem Kalk destillirt liefert sie 1,2 Dimethylbenzol.

Xylidinsäure, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\(CO.OH)_2\end{cases}$, ist selbst in siedendem Wasser sehr schwer, leicht dagegen in Alkohol löslich. Sie krystallisirt in körnigen Warzen, schmilzt bei 291° und sublimirt in farblosen harten Nadeln.

Aethylmethylbenzol, $C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\CH_3\end{cases}$, wird aus Toluol auf analoge Weise dargestellt, wie Aethylbenzol aus Benzol. Es ist eine farblose, bei 159° siedende Flüssigkeit, welche bei der Oxydation Toluylsäure und Terephtalsäure liefert.

Aethylbenzoësäure, $C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\CO.OH\end{cases}$. Diese Säure entsteht sowohl, wenn man Diäthylbenzol mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, als auch, wenn man Natrium und Kohlendioxid auf Monobromäthylbenzol einwirken lässt. Sie krystallisirt der Benzoësäure ähnlich in farblosen Blättern, die bei 110° schmelzen. Durch Chromsäure wird sie zu Terephtalsäure oxydirt.

Alphaxylylsäure, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2.CO.OH\end{cases}$. Das Nitril dieser Säure bildet sich durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Tolylchlorid. Die durch Erhitzen mit Kalilauge daraus erhal-

tene Alphaxylylsäure bildet farblose, glänzende, in heissem Wasser leicht lösliche Blätter, die bei 42⁰ schmelzen.

Propylbenzol und Cumol, $C_6H_5.C_3H_7$, erhält man, wenn man mit Natrium auf ein Gemenge von Propylbromid und Brombenzol einwirkt, als eine bei 157⁰ siedende farblose Flüssigkeit. Demselben sehr ähnlich ist das Cumol, das man durch Destillation der Cuminsäure, $C_6H_5.C_3H_6.CO.OH$, mit Kalk erhält, derselbe siedet aber schon bei 151⁰. Da beide Kohlenwasserstoffe bei der Oxydation Benzoësäure geben, so enthalten sie nur eine Seitenkette; das Cumol ist wahrscheinlich Isopropylbenzol, $C_6H_5.CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$, da bekanntlich die Isopropylverbindungen einen niedereren Siedepunkt, als die entsprechenden Propylverbindungen haben.

Derivate des Allylbenzols.

Dieser Kohlenwasserstoff ist noch unbekannt; man kennt aber verschiedene Abkömmlinge.

Anethol, Allylphenol-Methyläther, $C_6H_4\begin{cases}C_3H_5\\OCH_3\end{cases}$, bildet, wie schon bei Anisaldehyd erwähnt, den Hauptbestandtheil des Anisöles und ähnlicher Oele. Es krystallisirt in weichen, glänzenden Schuppen, schmilzt bei 20⁰ und siedet bei 225⁰. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzt, liefert es neben einem Harze, Methyljodid. Erhitzt man es mit festem Aetzkali längere Zeit, so erhält man Anol oder Allylphenol, $C_6H_4\begin{cases}C_3H_5\\OH\end{cases}$, kleine glänzende, bei 93⁰ schmelzende Blättchen. Es zersetzt bei der Destillation zum Theil und oxydirt sich sehr leicht an der Luft.

Eugenol, Nelkensäure, $C_6H_3\begin{cases}C_3H_5\\OCH_3\\OH\end{cases}$. Findet sich im Nelkenöl (aus den Blüthenknospen von *Caryophyllus aromaticus*) und den flüchtigen Oelen der Früchte von *Myrtus Pimenta* und *communis* und *Persea caryophyllata*, *Canella alba* u. s. w. Aus dem Nelkenöl erhält man es durch Auflösen in Kalilauge, wobei ein flüssiger Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$,

ungelöst bleibt, den man durch Filtriren und Kochen entfernt. Aus der Lösung erhält man das reine Eugenol durch Einleiten von Kohlendioxid. Frisch destillirt ist es eine farblose Flüssigkeit, die sich bald braun färbt; es siedet bei 253°, riecht aromatisch und schmeckt brennend scharf. Durch sein chemisches Verhalten charakterisirt es sich als ein Phenol. Mit Jodwasserstoff erhitzt liefert es Methyljodid und ein rothes Harz, $C_9H_{10}O_2$. Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Protocatechusäure und Essigsäure.

Zimmtgruppe.

Die Cinnamylverbindungen leiten sich ebenfalls von Allylbenzol ab.

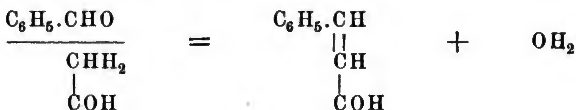
Zimmtalkohol, Cinnamylalkohol, $C_6H_5.C_3H_4.OH$. Der Zimmtsäureäther dieses Alkohols oder das Styracin ist ein Bestandtheil des flüssigen Storax. Destillirt man denselben mit Wasser, so geht Styrolen über und es bleibt ein Rückstand, der aus freier Zimmtsäure, Styracin und einem Harz besteht; um dieselben zu trennen, kocht man mit Sodalösung aus und macerirt das zurückbleibende Harz mit kaltem Weingeist; es bleibt dann fast reines Styracin, das man aus einem Gemenge von Alkohol und Aether oder aus Benzol umkrystallisirt und mit concentrirter Kalilauge zersetzt.

Der Zimmtalkohol bildet farblose, glänzende Nadeln, schmilzt bei 33°, siedet bei 250° und riecht angenehm nach Hyacinthen. In Berührung mit Platinschwarz und Luft wird er zu Zimmtaldehyd oxydirt. Salzsäuregas führt ihn in Cinnamylchlorid, $C_6H_5.C_3H_4Cl$, über, ein schweres Oel, das sich beim Erhitzen zersetzt. Demselben ähnlich ist das Cinnamyljodid, $C_6H_5.C_3H_4J$, das durch Einwirkung von Jodphosphor entsteht. Beide Verbindungen riechen angenehm aromatisch.

Cinnamylamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5.C_3H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$; wird durch Erhitzen des Chlorids mit weingeistigem Ammoniak erhalten; es krystallisirt aus Aether in kleinen farblosen Krystallen, welche sich beim Erhitzen in alkalisch riechenden Dämpfen verflüchtigen.

Zimmtaldehyd, $C_6H_5.C_2H_2.COH$, bildet den Hauptbestandtheil des Zimmtöls (von *Persea Cinnamomum*) und Cas-

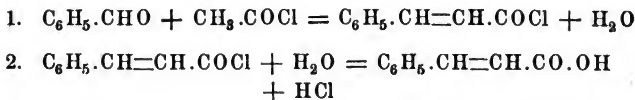
siaöls (*Persea Cassia*). Künstlich erhält man es durch Oxydation von Zimmtalkohol, durch Destillation eines Gemisches von zimmtsaurem und ameisensaurem Calcium, sowie durch Sättigen eines Gemisches von Benzaldehyd und Acetaldehyd mit Salzsäure, welche Reaction ganz analog der Bildung von Crotonaldehyd aus Acetaldehyd ist:



$$\frac{C_6H_5.CHO}{\begin{matrix}CHH_2\\ | \\ COH\end{matrix}} = \begin{matrix}C_6H_5.CH\\ \| \\ CH\\ | \\ COH\end{matrix} + OH_2$$

Zu seiner Reindarstellung schüttelt man Cassiaöl mit einer concentrirten Lösung von saurem Kaliumsulfit, lässt den entstandenen Krystallbrei abtropfen, wäscht ihn nach dem Trocknen mit kaltem Weingeist und zerlegt die wieder getrocknete Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure. Der Zimmtaldehyd ist ein farbloses Oel, das schwerer als Wasser ist und sich im Vacuum sowie mit Wasserdämpfen ohne Zersetzung verflüchtigen lässt. Bei Luftzutritt verwandelt es sich in Zimmtsäure; oxydirende Körper führen es in Bittermandelöl und Benzoësäure über.

Zimmtsäure, Phenylacrylsäure, $C_6H_5.C_2H_2.CO.OH$, findet sich im Storax, im Peru- und Tolubalsam und in manchen Arten von Benzoë. Ausser den schon erwähnten Bildungsweisen kann diese Säure synthetisch erhalten werden durch Einwirkung von Natrium und Kohlendioxid auf Bromstyrolen und durch Erhitzen von Bittermandelöl mit Acetylchlorid:



1. $C_6H_5.CHO + CH_3.COCl = C_6H_5.CH{=}CH.COCl + H_2O$

2. $C_6H_5.CH{=}CH.COCl + H_2O = C_6H_5.CH{=}CH.CO.OH + HCl$

Wie aus Benzaldehyd und Acetaldehyd sich Wasser und Zimmtaldehyd bilden, so entstehen hier aus Benzaldehyd und Acetylchlorid Wasser und das Chlorid der Zimmtsäure, welche zwei letzteren dann sich weiter auf bekannte Weise umsetzen.

Reine Zimmtsäure erhält man am besten durch Auskochen des Storaxes mit Natronlauge. Aus dem vom Harze abfiltrir-

ten Natriumsalze fällt man die Säure mit Salzsäure aus und reinigt sie durch Umkrystallisation oder Sublimation. Sie krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, aus Weingeist in durchsichtigen Säulen. Sie schmilzt bei 133° und siedet gegen 300°. Ihre Salze haben grosse Aehnlichkeit mit denen der Benzoësäure; durch Eisenchlorid werden sie gelb gefällt. Oxydirende Körper verwandeln sie leicht in Bittermandelöl. Mit Aetzkali geschmolzen zerfällt sie in Benzoësäure und Essigsäure, ein Beweis, dass sie phenylirte Acrylsäure ist; sie verbindet sich daher auch direct mit Brom und mit Wasserstoff. Mit Kalk erhitzt zerfällt sie in Kohlendioxid und Styrolen.

Aethylcinnamat, $\left.\begin{matrix} C_6H_5.C_3H_2O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$, wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Zimmtsäure in absolutem Alkohol erhalten als gewürzhaft riechendes Oel, das bei 267° siedet.

Benzylcinnamat, Cinnameïn, $\left.\begin{matrix} C_6H_5.C_3H_2O \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\right\} O$, ist ein Bestandtheil des Peru- und Tolubalsams und kann künstlich durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Natriumcinnamat erhalten werden. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen glänzenden Prismen, die bei 39° schmelzen. Es riecht angenehm aromatisch; beim Erhitzen über 300° zersetzt es sich.

Cinnamylcinnamat, Styracin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5.C_3H_2O \\ C_6H_5.C_3H_4 \end{matrix}\right\} O$. Die Darstellung dieser Verbindung aus Storax ist schon bei Zimmtalkohol erwähnt worden. Es krystallisirt aus Weingeist in kleinen farblosen Nadeln, die bei 50° schmelzen.

Nitrozimmtsäure, $C_6H_4\left\{\begin{matrix} NO_2 \\ C_3H_3O_2 \end{matrix}\right.$, wird durch Eintragen von Zimmtsäure in kalte, concentrirte Salpetersäure erhalten und bildet kleine gelbe, bei 270° schmelzende Krystalle. Erhitzt man sie mit Zinn und Salzsäure, so bildet sich Amidozimmtsäure, $C_6H_4\left\{\begin{matrix} NH_2 \\ C_2H_2.CO.OH \end{matrix}\right.$, ein unbeständiger Körper, der leicht beim Erhitzen mit Alkalien in Carbostyril, $C_6H_5\left\{\begin{matrix} NH \\ \searrow \\ C_2H_2CO \end{matrix}\right.$, übergeht, ein in seideglänzenden Nadeln krystallisirender Körper, der beim Erhitzen sublimirt.

Hydrozimmtsäure, $C_6H_5.C_2H_4.CO.OH$. Bringt man

Zimmtsäure mit Wasser und Natriumamalgam zusammen, so nimmt sie zwei Atome Wasserstoff auf und geht in Hydrozimmtsäure oder Phenylpropionsäure über. Diese Säure lässt sich auch sehr leicht erhalten, wenn man Styrolylchlorid (siehe Aethylbenzol) mit Kaliumcyanid und Weingeist erhitzt, vom entstandenen Kaliumchlorid abfiltrirt und die Flüssigkeit mit Aetzkali kocht. Die Hydrozimmtsäure krystallisirt aus Wasser in langen, feinen Nadeln, schmilzt bei 47° und siedet bei 280°.

Phenyldibrompropionsäure, $C_6H_5.C_2H_2Br_2.CO.OH$. Zimmtsäure verbindet sich direct mit Brom zu dieser Verbindung; sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen, rhombischen Blättchen, welche in kaltem Wasser unlöslich sind. Erhitzt man sie mit weingeistigem Aetzkali, so entstehen zwei isomere Monobromzimmtsäuren, $C_6H_5.C_2HBr.CO.OH$, die man als *α*- und *β*-Säure bezeichnet.

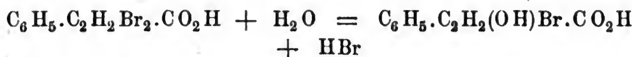
Phenylchlormilchsäure, $C_6H_5.C_2H_2(OH)Cl.CO.OH$, entsteht, wenn man Chlor in einer Lösung von Natriumcinnamat und Natriumcarbonat einleitet:



$$C_6H_5.C_2H_2.CO.OH + ClOH = C_6H_5.C_2H_2\begin{cases}OH\\Cl\\CO.OH\end{cases}$$

Sie krystallisirt aus Wasser in sechsseitigen Blättchen, die ein Molecül Krystallwasser enthalten.

Phenylbrommilchsäure, $C_6H_5.C_2H_2\left(\begin{matrix}OH\\Br\end{matrix}\right).CO.OH$, erhält man am besten durch Kochen der Phenyldibrompropionsäure mit Wasser:



$$C_6H_5.C_2H_2Br_2.CO_2H + H_2O = C_6H_5.C_2H_2(OH)Br.CO_2H + HBr$$

Dabei zerfällt ein kleiner Theil in Bromstyrolen, Kohlendioxid und Bromwasserstoff. Sie hat grosse Aehnlichkeit mit der vorhergehenden Verbindung.

Phenylmilchsäure, $C_6H_5.C_2H_3.OH.CO_2H$, entsteht, wenn man die zwei vorhergehenden Verbindungen mit viel Wasser und Natriumamalgam zusammenbringt; sobald eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoff das Ende der Reaction anzeigt, neutralisirt man die Flüssigkeit mit Salzsäure und

verdampft im Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand behandelt man mit Salzsäure, filtrirt und entzieht der Lösung die Säure durch Schütteln mit Aether. Die aus Wasser umkrystallisirte Säure bildet platte spitze Nadeln, die in kochendem Wasser in jedem Verhältnisse löslich sind. Sie schmilzt bei 94°, und zerfällt auf 180° erhitzt in Wasser und Zimmtsäure. Das Alkoholhydroxyl in dieser Verbindung lässt sich leicht wieder durch die Elemente der Chlorgruppe ersetzen, wenn man die Säure mit den betreffenden Wasserstoffsäuren erwärmt.

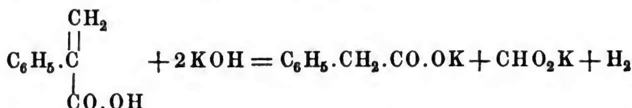
Phenylpropiolsäure, $C_6H_5.C_2.CO.OH$. Diese Säure, welche zur Zimmtsäure in derselben Beziehung steht, wie die Stearolsäure zur Stearinsäure, bildet sich, wenn man α-Monobromzimmtsäure mit weingeistiger Kalilösung kocht, oder, wenn man auf in Aether vertheiltes Acetenylbenzol-Natrium Kohlendioxid einwirken lässt:



$$C_6H_5.C_2Na + CO_2 = C_6H_5.C_2.CO.ONa$$

Die Phenylpropiolsäure krystallisirt in weissen, seideglänzenden Nadeln, die bei 136° schmelzen und dabei sublimiren. Sie verbindet sich direct mit 2 Molecülen Brom; bringt man Natriumamalgam in ihre wässerige Lösung, so geht sie in Phenylpropionsäure über. Mit Kalk oder Baryt erhitzt liefert sie Acetenylbenzol.

Tropasäure, Phenylparamilchsäure, $C_6H_5.CH\begin{cases}CH_2OH\\CO.OH\end{cases}$, ist ein Spaltungsproduct des Atropins (siehe Alkaloïde) und wird erhalten, wenn man dasselbe mit Barytwasser längere Zeit gelinde erwärmt. Sie ist in Wasser ziemlich löslich und bildet feine, farblose Prismen, die bei 118° schmelzen. Sie entsteht auch, wenn man Atropin mit rauchender Salzsäure längere Zeit stehen lässt; beim Erhitzen aber bilden sich zwei der Zimmtsäure isomere Säuren, die durch Austritt von Wasser aus der Tropasäure entstehen. Die Atropasäure bildet sich vorzugsweise, wenn Tropasäure mit Baryumhydroxid erhitzt wird; sie krystallisirt in farblosen, monoklinen Tafeln, welche bei 106·5° schmelzen; in kaltem Wasser ist sie sehr schwer, in kochendem leicht löslich. Durch Oxydation mit Chromsäure geht sie in Kohlendioxid, Wasser und Benzoësäure über; mit schmelzendem Aetzkali bildet sie Ameisensäure und Phenylessigsäure;



Mit Natriumamalgam und Wasser behandelt geht sie in eine ölartige, mit der Hydrozimmtsäure isomere Säure über.

Die Isatropasäure, welche vorzugsweise beim Erhitzen der Tropasäure mit Salzsäure entsteht, ist in kaltem Wasser fast unlöslich und nur schwer in kochendem; sie bildet mikroskopische, monokline Krystalle und schmilzt bei 200°; sie verbindet sich nicht mit Wasserstoff im Entstehungszustande.

Oxyphenylpropionsäuren.

Durch Einführung der Hydroxylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatomes im Benzolkerne der Phenylpropionsäure müssen der Theorie nach drei isomere den Oxybenzoësäuren entsprechenden Säuren entstehen.

Paraoxyphenylpropionsäure, Hydroparacumarsäure, $C_6H_4\begin{cases}OH\\C_3H_5O_2\end{cases}$. Zur Gewinnung dieser Säure bringt man Hydrozimmtsäure mit rauchender Salpetersäure zusammen, reducirt die erhaltene Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure und stellt aus der Amidosäure eine Diazoverbindung dar und zersetzt dieselbe durch kochendes Wasser. Die Hydroparacumarsäure, welche in Wasser leicht löslich ist und bei 125° schmilzt, krystallisirt in kleinen, monoklinen Krystallen, und entsteht auch, wenn man eine wässerige Lösung der Paracumarsäure mit Natriumamalgam zusammenbringt. Durch Oxydation geht sie in Paraoxybenzoësäure über.

Paracumarsäure, Paraoxyzimmtsäure, $C_6H_4\begin{cases}OH\\C_3H_3O_2\end{cases}$, entsteht, wenn man eine wässerige Lösung von Aloe mit Schwefelsäure versetzt und kocht. Sie krystallisirt in farblosen, spröden Nadeln, die bei 180° schmelzen, wenig in kaltem, aber leicht in heissem Wasser löslich sind. Schmelzendes Aetzkali spaltet sie in Paraoxybenzoësäure und Essigsäure.

Phloretinsäure, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\C_3H_5O_2\end{matrix}\right.$. Diese Säure, welche ein Zersetzungsproduct des Phloretins (siehe Glycoside) ist, bildet farblose, spröde Prismen, die wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind und bei 130° schmelzen. Mit Aetzbaryt erhitzt zerfällt sie in Phlorol (siehe Aethylbenzol) und Kohlendioxid. Schmelzendes Aetzkali führt sie in Essigsäure und Paraoxybenzoësäure über, wie die isomere Hydroparacumarsäure. Die Isomerie dieser Säuren beruht wahrscheinlich darauf, dass die Gruppe C_6H_4OH verschiedene Wasserstoffatome in der Propionsäure ersetzt, gerade wie es zwei Chlorpropionsäuren u. s. w. giebt:



$$CH_3.\underset{|}{\overset{C_6H_4OH}{}}CH.CO.OH \qquad \overset{C_6H_4OH}{\underset{}{|}}CH_2—CH_2—CO.OH$$

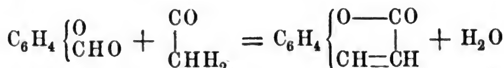
Metaoxyphenylmilchsäure, Melilotsäure, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\C_3H_5O_2\end{matrix}\right.$, kommt im Steinklee (*Melilotus officinalis*) und den Fahamblättern vor. Sie bildet grosse, spiessige Krystalle, die ziemlich in kaltem und sehr leicht in heissem Wasser löslich sind. Sie schmilzt bei 82° und zerfällt beim stärkeren Erhitzen in Wasser und das bei 272° siedende und bei 25° schmelzende Anhydrid, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}O\\ \diagdown \\C_2H_4CO\end{matrix}\right.$. Durch schmelzendes Kali wird sie unter Entwicklung von Wasserstoff in Salicylsäure und Essigsäure gespalten.

Cumarsäure, Metaoxyzimmtsäure, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\C_3H_3O_2\end{matrix}\right.$. Diese Säure kommt ebenfalls im Steinklee und den Fahamblättern vor; sie bildet in heissem Wasser leicht lösliche, farblose, lange Nadeln. Sie schmilzt bei 195°. Wasserstoff im Entstehungszustande führt sie in Melilotsäure über.

Cumarin, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}O\\ \diagdown \\C_2H_2.CO\end{matrix}\right.$. Diese Verbindung, das Anhydrid der Cumarsäure, findet sich im freien Zustande im Waldmeister (*Asperula odorata*), in den Tonkabohnen (von *Dipterix odorata*), im Ruchgrase (*Anthoxanthum odoratum*), und theils frei, theils mit Melilotsäure und Cumarsäure verbunden im Steinklee und den Fahamblättern. Am besten

erhält man es aus den Tonkabohnen, in denen es häufig in Krystallen abgesetzt vorkommt, indem man sie mit Alkohol auszieht.

Synthetisch erhält man das Cumarin durch Erhitzen von Salicylaldehydnatrium, $C_6H_4\begin{cases}ONa\\COH\end{cases}$, mit Essigsäureanhydrid. Es bildet sich Natriumacetat und die freiwerdende Gruppe Acetyl verbindet sich mit dem Aldehydrest unter Austritt von Wasser:



$$C_6H_4\begin{cases}O\\CHO\end{cases} + \begin{matrix}CO\\|\\CHH_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}O—CO\\ \quad\;\;|\\CH=CH\end{cases} + H_2O$$

Das Cumarin krystallisirt in grossen, glänzenden Prismen, schmilzt bei 67° und siedet bei 291°. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem Wasser und Alkohol leichter löslich. Es besitzt einen sehr angenehmen, aromatischen Geruch. Mit concentrirter Kalilauge erhitzt geht es unter Aufnahme von Wasser in Cumarsäure über. Bringt man seine Lösung mit Natriumamalgam zusammen, so verwandelt es sich in Melilotsäure.

Kaffeesäure, Dioxyparazimmtsäure, $C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\C_3H_3O_2\end{cases}$, findet sich als Glycosid, Kaffeegerbsäure genannt, im Kaffee und wird daraus oder auch aus Kaffeeextract durch Kochen mit Kalilauge erhalten. Sie krystallisirt in glänzenden Blättchen, ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Der trocknen Destillation unterworfen liefert sie Brenzcatechin. Schmelzendes Aetzkali spaltet sie in Essigsäure und Protocatechusäure. Setzt man Natriumamalgam zu ihrer heissen Lösung, so entsteht Hydrokaffeesäure, $C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\C_3H_5O_2\end{cases}$, die in rhombischen, in Wasser leicht löslichen Prismen krystallisirt.

Veratrumsäure, $C_8H_7\begin{cases}(OH)_2\\CO.OH\end{cases}$. Diese mit Hydrokaffee- und Umbellsäure isomere Verbindung kommt im Sabadillsamen (von *Veratrum Sabadilla*) vor. Aus siedender wässeriger Lösung krystallisirt sie in farblosen Prismen. Ihre Constitution ist nicht näher bekannt. Mit Aetzbaryt erhitzt zerfällt sie in Kohlendioxid und ein Phenol, das Veratrol, $C_8H_8(OH)_2$, genannt wird. Es ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die gegen 205° siedet.

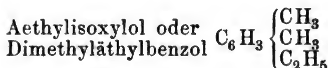
Tyrosin, $C_6H_4\begin{cases}OH\\C_2H_3(NH_2)CO.OH\end{cases}$ Diese Amidosäure ist entweder ein Derivat der Phloretinsäure oder der Hydrocumarsäure. Es ist bis jetzt noch nicht synthetisch dargestellt worden, sondern ist ein Zersetzungsproduct der meisten Thierstoffe, wie Eiweisskörper, Federn, Haare, Horn u. s. w. und kommt auch in altem Käse (*τυρός*, Käse) und der Cochenille vor. Am besten erhält man es aus Hornspänen, die man mit verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden kocht, dann mit Kalkmilch sättigt und das Filtrat eindampft; durch Essigsäure wird das Tyrosin ausgeschieden, während das Leucin (siehe Seite 288) in Lösung bleibt.

Das Tyrosin bildet feine, farblose Nadeln, ist in kaltem Wasser und in Alkohol sehr wenig löslich, leichter in kochendem Wasser. Es ist, wie alle diese Amidosäuren, zugleich Base und Säure. Beim Erhitzen zersetzt es sich und liefert unter anderen Verbindungen auch Phenol. Beim vorsichtigen Erhitzen kleiner Mengen aber bildet sich ein basischer Körper, $C_6H_4\begin{cases}OH\\C_2H_4NH_2\end{cases}$, das Oxyphenyläthylamin, als weisses, alkalisch reagirendes Sublimat, dessen Salze gut krystallisiren. Mit schmelzendem Aetzkali bildet es Paroxybenzoësäure, Essigsäure und Ammoniak. Mit Jodwasserstoff erhitzt entstehen neben Ammoniak wahrscheinlich Phlorol (oder ein Isomeres) und Kohlendioxid. Concentrirte Schwefelsäure bildet mit Tyrosin verschiedene Sulfosäuren, die alle die Eigenschaft haben, mit Eisenchlorid eine violette Färbung zu erzeugen. Erwärmt man seine Lösung mit Mercuronitrat, so färbt sie sich roth und scheidet einen rothbraunen Niederschlag aus.

Verbindungen mit zehn Atomen Kohlenstoff.

Die isomeren Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{14}$, die bis jetzt bekannt, sind folgende:











Tetramethylbenzol oder Durol, $C_6H_2(CH_3)_4$. Dieser Kohlenwasserstoff findet sich nicht im Steinkohlentheer; man erhält ihn, wenn man eine ätherische Lösung von Monobrompseudocumol mit den erforderlichen Mengen von Methyljodid und Natrium zusammenbringt und nach mehrtägigem Stehen abdestillirt. Das Durol krystallisirt aus Alkohol in compacten mono- oder triclinen Krystallen; es ist also der einzige unter den Benzolkohlenwasserstoffen, welcher bei gewöhnlicher Temperatur fest (*durus*, hart) ist. Es schmilzt bei 80^0 und siedet bei 190^0, schwimmt auf Wasser und riecht schwach benzolartig.

In kalter concentrirter Salpetersäure löst es sich auf unter Bildung von Dinitrodurol, $C_6(NO_2)(CH_3)_4$, das aus Alkohol in farblosen, rhombischen Prismen krystallisirt, die bei 205^0 schmelzen und bei höherer Temperatur in prächtig glänzenden Nadeln sublimiren.

Löst man Durol in der Kälte in überschüssigem Brom auf, so entsteht Bibromdurol, $C_6Br_2(CH_3)_4$, welches aus kochen-

dem Alkohol, in welchem es ziemlich schwierig löslich ist, in langen, dünnen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, die bei 199° schmelzen und stärker erhitzt sublimiren.

Wird Durol mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, so bildet sich Cumylsäure, $C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_3\\CO.OH\end{cases}$, welche in kaltem Wasser fast unlöslich ist, in kochendem Wasser ist sie wenig, in Alkohol leicht löslich; sie krystallisirt in glänzenden, harten Nadeln oder dicken Prismen. Mit Wasserdampf ist sie flüchtig; beim Erhitzen schmilzt sie bei 150° und sublimirt in zarten, langen Nadeln.

Dimethyläthylbenzol, $C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{cases}$, hat man durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Monobromisoxylol und Aethylbromid erhalten; es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 184° siedet.

1,4 Diäthylbenzol, $C_6H_4(C_2H_5)_2$, wird wie die vorige Verbindung aus Bromäthylbenzol und Aethylbromid erhalten und ist eine farblose, bei 179° siedende Flüssigkeit, welche bei der Oxydation Aethylbenzoësäure und Terephtalsäure liefert.

Methylisopropylbenzol oder α-Cymol, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$, findet sich im Römisch-Kümmelöl (aus dem Samen von *Cuminum Cyminum*, sowie in den flüchtigen Oelen des Samens des Wasserschirlings (*Cicuta virosa*), des Thymians (*Thymus vulgaris*) und von *Ptychotis Ajowan* und *Monarda punctata*. Um es aus diesen Oelen, welche neben Cymol entweder das dem entsprechende Phenol (Thymol) und den Aldehyd (Cuminol) enthalten, destillirt man dieselben über Aetzkali.

Es ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 173° siedet und durch Oxydation in Toluylsäure und Terephtalsäure übergeht.

Thymol, $C_6H_3\begin{cases}OH\\CH_3\\C_3H_7\end{cases}$. Dieses Phenol findet sich, neben Cymol, in dem Thymianöl und den Oelen von *Monarda punctata* und *Ptychotis Ajowan*. Zu seiner Reindarstellung schüttelt man die Oele mit Natronlauge und zersetzt die Lösung mit Salzsäure. Das Thymol bildet tafelförmige Krystalle, schmilzt bei 44° und siedet bei 230°; es riecht angenehm nach Thymian.

Erhitzt man es mit Phosphorpentoxid, so zerfällt es in Propylen und 1,3 Cressol. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhält man Monochlorcymol, das in schwach saurer Lösung mit Natriumamalgam behandelt in α-Cymol übergeht.

Durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure wird es in Thymochinon, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}O_2\\CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\right.$, verwandelt, schön gelbe prismatische Tafeln, die eigenthümlich durchdringend aromatisch riechen. Mit schwefeliger Säure behandelt entsteht daraus Thymohydrochinon, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\right.$, glasglänzende durchsichtige Krystalle. Beide Verbindungen verbinden sich leicht zu Thymochinhydron, das in schwarzen, glänzenden Nadeln krystallisirt.

Ein isomeres Cymophenol erhält man durch Auflösen von α-Cymol in erwärmter Schwefelsäure und Zusammenschmelzen der so erhaltenen Cymolsulfosäuren mit Aetzkali. Aus der Lösung der Schmelze mit Salzsäure ausgeschieden, bildet es ein dickes, farbloses Oel, das beim Erkalten nicht erstarrt und eigenthümlich wie Juchtenleder riecht.

Methylpropylbenzol oder β-Cymol erhält man aus Campher, $C_{10}H_{16}O$, wenn man demselben die Elemente des Wassers entzieht; am besten geschieht dies, indem man ihn mit Phosphorpentasulfid destillirt:



$$5\,C_{10}H_{16}O + P_2S_5 = C_{10}H_{14} + P_2O_5 + 5\,H_2S$$

Dieser Kohlenwasserstoff ist eine angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 178^0 siedet und die wie das α-Cymol ebenfalls bei der Oxydation 1,4 Toluylsäure und Terephtalsäure giebt. Da dieser Kohlenwasserstoff verschieden von 1,4 Diäthylbenzol ist, so muss er Propyl enthalten, und zwar, da er höher als das α-Cymol siedet, primäres Propyl, während der letztere Kohlenwasserstoff secundäres Propyl enthält, was noch weiter dadurch bestätigt wird, dass das Thymol so leicht unter Abgabe von Propylen zersetzt wird.

Mit Schwefelsäure liefert das β-Cymol eine Sulfosäure, aus der man durch Einwirkung von schmelzendem Aetzkali ein flüssiges Cymophenol, $C_{10}H_{13}OH$, gewonnen hat, welches bei 230^0 siedet.

Cuminylverbindungen. Durch Einwirkung von Chlor auf siedendes α-Cymol tritt Substitution in einer der Seitenketten ein und man erhält als erstes Product Cuminylchlorid; wird dasselbe mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat erhitzt, so bildet sich Cuminylacetat, eine ölige, farblose Flüssigkeit, welche über 230⁰ siedet und angenehm wie Rosenholz riecht.

Den Cuminalkohol, $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\C_3H_7\end{cases}$, hat man bis jetzt nur aus seinem Aldehyd, dem Cuminol, dargestellt, welches, mit weingeistigem Aetzkali erhitzt, diese Verbindung neben Cuminsäure liefert. Der Cuminalkohol ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 243⁰ siedet.

Cuminaldehyd oder Cuminol, $C_6H_4\begin{cases}COH\\C_3H_7\end{cases}$, findet sich im Römisch-Cuminöl und dem Oele des Wasserschirlingsamens. Um es daraus abzuscheiden, schüttelt man das Oel mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit und zersetzt die abgepresste, krystallinische Verbindung mit Sodalösung. Das Cuminol ist eine farblose Flüssigkeit, die aromatisch riecht und bei 237⁰ siedet. Mit Aetzkali geschmolzen wird es zu Cuminsäure oxydirt; Chromsäurelösung verwandelt es in Terephtalsäure.

Cuminsäure, $C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\C_3H_7\end{cases}$. Diese Säure, deren Darstellung schon angegeben wurde, bildet farblose, prismatische Krystalle. Sie ist in kaltem Wasser kaum löslich, wenig in kochendem Wasser, aber leicht in Weingeist. Sie schmilzt bei 113⁰ und sublimirt bei stärkerem Erhitzen in langen Nadeln. Durch rauchende Salpetersäure wird sie in Nitrocuminsäure, $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\C_3H_7\\CO.OH\end{cases}$, verwandelt, welche gelbliche, schuppige Krystalle bildet und durch Reductionsmittel in Amidocuminsäure, $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\C_3H_7\\CO.OH\end{cases}$, übergeht. Letztere Verbindung krystallisirt in farblosen Tafeln, die wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind. Mit Aetzbaryt erhitzt zerfällt sie in Kohlendioxid und Amidopropylbenzol (Cumidin). Leitet man Stickstofftrioxid in ihre salpetersaure Lösung, so entsteht die

Oxycuminsäure, $C_6H_4\begin{cases}OH\\C_3H_7\\CO.OH\end{cases}$, die in kleinen Prismen krystallisirt und ziemlich in heissem Wasser löslich ist. Isomer mit dieser Verbindung ist die Oxypropylphenylameisensäure, $C_6H_4\begin{cases}C_3H_6OH\\CO.OH\end{cases}$, die man erhält, indem man Cuminsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Brom erhitzt, wobei Brompropylphenylameisensäure, $C_6H_4\begin{cases}C_3H_6Br\\CO.OH\end{cases}$, entsteht, welche mit alkoholischer Kalilösung erhitzt obige Säure liefert, welche zugleich aromatischer Alkohol und aromatische Säure, also eine Glycolsäure der aromatischen Gruppe ist.

Eugetinsäure, $C_6H_2\begin{cases}C_3H_5\\O.CH_3\\OH\\CO.OH\end{cases}$, wird durch Einwirkung von Natrium und Kohlendioxid auf Eugenol erhalten und bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Prismen. Ihre wässerige Lösung wird von Eisenchlorid tief blau gefärbt. Sie schmilzt bei 124⁰ und zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Kohlendioxid und Eugenol.

Isobutylbenzol, $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3)_2$, bildet sich, wenn man auf ein gut abgekühltes Gemisch von Brombenzol und Aethylbromid, das mit Aether verdünnt ist, Natrium einwirken lässt; es ist eine farblose Flüssigkeit, die einen angenehmen, penetranten Geruch hat und bei 160⁰ siedet. Durch Einwirkung von Brom und Salpetersäure entstehen wenig charakteristische Substitutionsproducte; es sind undestillirbare, nicht erstarrende Oele.

Verbindungen mit elf Atomen Kohlenstoff.

Amylbenzol, $C_6H_5.C_3H_5\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$, entsteht durch Einwirkung auf ein mit Aether verdünntes Gemisch von Brombenzol und Aethylbromid. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 193⁰ siedet. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in

Nitroamylbenzol, $C_6H_4(NO_2)C_3H_5(CH_3)_2$, ein gelbes Oel, das sich beim Erhitzen zersetzt.

Ein anderes Amylbenzol, $C_6H_5.CH\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$, Diäthyltoluol genannt, entsteht, wenn man zu mit Benzol verdünntem Benzalchlorid, $C_6H_5.CHCl_2$, Zinkäthyl hinzufügt:



$$C_6H_5.CHCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnCl_2 + C_6H_5.CH(C_2H_5)_2$$

Es ist eine aromatisch riechende, farblose Flüssigkeit, die schon bei 178⁰ siedet.

Homocuminsäure, $C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\CH_2.CO.OH\end{cases}$. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Cuminalkohol bildet sich Cuminylchlorid, welches mit Kaliumcyamid erhitzt das Homocumonitril, $C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\CH_2.CN\end{cases}$, liefert; mit concentrirter Kalilauge gekocht entsteht daraus die Homocuminsäure, welche in kleinen Nadeln krystallisirt, die bei 52^0 schmelzen und unzersetzt destilliren.

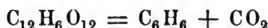
Thymotinsäure, $C_6H_3\begin{cases}OH\\CO.OH\\C_3H_7\end{cases}$, bildet sich, der Salicylsäure analog, durch Einwirkung von Natrium und Kohlendioxid auf Thymol. Aus heissem Wasser, in dem sie schwer löslich ist, krystallisirt sie in feinen Nadeln; sie schmilzt bei 120^0 und sublimirt ohne Zersetzung. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt. Mit Aetzbaryt erhitzt spaltet sie sich in Kohlendioxid und Thymol.

Verbindungen mit zwölf Atomen Kohlenstoff.

Es ist bis jetzt nur ein hierher gehöriger Kohlenwasserstoff bekannt, der zwölf Atome Kohlenstoff enthält, nämlich das Amyltoluol, eine farblose, bei 213⁰ siedende Flüssigkeit, die man synthetisch aus Bromtoluol und Amylbromid erhalten hat.

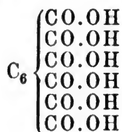
Mellithsäure und Abkömmlinge.

Mellithsäure, Honigsteinsäure, $C_{12}H_6O_{12}$. Das unter dem Namen Honigstein bekannte Mineral, das sich in einigen Braunkohlenlagern findet, ist das Aluminiumsalz dieser Säure und hat die Zusammensetzung $C_{12}Al_2O_{12} + 18\,H_2O$. Um daraus die Säure abzuscheiden, kocht man das gepulverte Mineral mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat und bringt die Lösung zur Krystallisation. Das reine Ammoniumsalz wird mit Barytwasser gekocht, das Baryumsalz mit Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Oder man fällt durch Zusatz von Silbernitrat zu Ammoniummellithat das unlösliche Silbersalz und zersetzt dieses mit Salzsäure. Künstlich hat man diese Säure erhalten durch Oxydation von reiner Holzkohle mit Permangansäure in alkalischer Lösung. Bei dieser Reaction entstehen ausserdem noch Oxalsäure und andere, noch nicht näher untersuchte Säuren. Die Mellithsäure krystallisirt in weissen Nadeln, ist leicht in Alkohol und Wasser löslich und schmeckt stark sauer. Beim Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich bei höherer Temperatur in Kohlendioxid, Wasser und Pyromellithsäureanhydrid. Wird sie mit überschüssigem Aetzkalk erhitzt, so zerfällt sie in Kohlendioxid und Benzol:



$$C_{12}H_6O_{12} = C_6H_6 + CO_2$$

Diese letztere Reaction zeigt, dass die Mellithsäure eine sechsbasische Säure ist, die sich vom Benzol auf die Art herleitet, dass die sechs Wasserstoffatome durch Carboxyl ersetzt sind und ihr also die folgende Constitutionsformel zukommt:



$$C_6\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \\ CO.OH \\ CO.OH \\ CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$$

Sie ist ein sehr beständiger Körper, der von concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure, Brom, Jodwasserstoff, selbst beim Erhitzen nicht verändert wird.

Ammoniummellithat, $C_{12}(NH_4)_6O_6 + 9\,H_2O$, bildet grosse, rhombische Krystalle. Baryummellithat, $C_{12}Ba_3O_{12}$

$+ 3 H_2O$, ist in Wasser wenig löslich, weshalb Baryumchlorid in der Lösung des Ammoniumsalzes einen weissen Niederschlag erzeugt, der sich bald in krystallinische Blättchen verwandelt.

Aluminiummellithat, $C_{12}Al_2O_{12} + 18 H_2O$, findet sich als Honigstein, der in grossen gelben Quadratoctaëdern krystallisirt. Silbermellithat, $C_{12}Ag_6O_{12}$, ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der beim Erhitzen in Silber und Kohlenoxid zerfällt.

Ausserdem kennt man auch saure Salze und Doppelsalze, wie $C_{12}H_4(NH_4)_2O_{12}$, $C_{12}H_3K_3O_{12}$, $C_{12}H_2Cu_2O_{12}$, $C_{12}Cu_2(NH_4)_2O_{12}$ u. s. w.

Aethylmellithat, $C_{12}(C_2H_5)_6O_{12}$, entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz und bildet farblose, bei 69° schmelzende Krystalle.

Mellithsäurechlorid, $C_6(COCl)_6$, bildet sich beim Erhitzen der Mellithsäure mit Phosphorpentachlorid; es ist eine weiche, krystallinische Masse, die in Wasser unlöslich ist und sich beim Kochen damit langsam in Mellithsäure und Salzsäure zersetzt.

Mellimid, Paramid, $C_{12}H_3N_3O_6$. Ammoniummellithat zerfällt beim Erhitzen in Mellimid, Ammoniak und das Ammoniumsalz der Euchronsäure. Die erstere Verbindung ist eine amorphe, weisse Masse, die in Alkohol und Wasser unlöslich ist. Mit Wasser auf 200° erhitzt verwandelt sie sich in saures Ammoniummellithat, $C_{12}H_3(NH_4)_3O_{12}$.

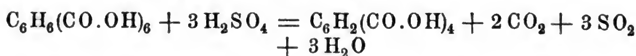
Euchronsäure, $C_{12}H_4N_2O_8$, bildet farblose, in Wasser wenig lösliche Prismen. Erhitzt man sie mit Wasser auf 200°, so bildet sich saures Ammoniummellithat; durch Wasserstoff im Entstehungszustande wird sie in Euchron übergeführt, ein tiefblauer, unlöslicher Körper, der sich in Alkalien mit tief purpurrother Farbe löst. Der Luft ausgesetzt oxydirt sich das Euchron bald wieder zu Euchronsäure.

Die Constitution dieser Amidoverbindungen wird durch nachstehende Formeln dargestellt:

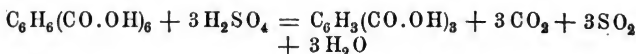


Hydromellithsäure, $C_{12}H_{12}O_{12} = C_6H_6(CO.OH)_6$. Die Mellithsäure wird leicht von Natriumamalgam reducirt; noch leichter findet dies bei Gegenwart von Ammoniak statt; es entsteht hierbei Hydromellithsäure, die man rein erhält, indem man die alkalische Lösung mit Essigsäure neutralisirt, mit Bleizucker fällt und den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Verdampfen der Lösung bleibt die Säure als Syrup zurück, der allmählich zu undeutlichen Krystallen erstarrt. Sie schmeckt stark sauer; beim Erhitzen schmilzt sie unter Wasserverlust zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim stärkeren Erhitzen unter Schwärzung sich zersetzt. Sie ist eine sechsbasische Säure, deren Salze schwierig krystallisiren.

Erwärmt man Hydromellithsäure mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure, so entweichen Kohlendioxid und Schwefeldioxid, und es entstehen zwei isomere Säuren, Prehnitsäure und Mellophansäure, $C_6H_2(CO.OH)_4$, und Trimesinsäure, $C_6H_3(CO.OH)_3$:



$$C_6H_6(CO.OH)_6 + 3\,H_2SO_4 = C_6H_2(CO.OH)_4 + 2\,CO_2 + 3\,SO_2 + 3\,H_2O$$



$$C_6H_6(CO.OH)_6 + 3\,H_2SO_4 = C_6H_3(CO.OH)_3 + 3\,CO_2 + 3\,SO_2 + 3\,H_2O$$

Die Einwirkung der Schwefelsäure ist folglich eine oxydirende und die einfache Bindung der sechs Kohlenstoffatome geht wieder in die doppelte des Benzolringes über.

Die Prehnitsäure ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in grossen, undeutlich ausgebildeten Prismen, welche dem Mineral Prehnit ähnlich sehen. Dieselben sind $C_6H_2(CO.OH)_4 + 2\,H_2O$; beim Erhitzen verlieren sie das Krystallwasser und schmelzen über 237°. Mit freiwerdendem Wasserstoff vereinigt sie sich zu Hydroprehnitsäure, welche mit Schwefelsäure behandelt Isophtalsäure giebt.

Die Mellophansäure ist ebenfalls leicht löslich und bildet kleine, undeutliche, zu Krusten vereinigte Krystalle

ohne Krystallwasser; sie unterscheidet sich von der vorigen, dass ihr Baryumsalz viel löslicher in Wasser ist und ihre Hydrosäure mit Schwefelsäure erwärmt Hemimellithsäure und Phtalsäure giebt. Neben diesen Säuren erhält man, wenn die Hydromellithsäure nicht zu stark mit Schwefelsäure erhitzt wird, die Prenomalsäure, $C_{10}H_8O_9$, welche beim stärkeren Erhitzen unter Wasserabgabe sich in Prehnitsäure verwandelt.

Die Hemimellithsäure, die isomer mit Trimesinsäure ist, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich bei höherer Temperatur, wobei Benzoësäure und Phtalsäureanhydrid sublimiren. In Wasser ist sie schwer löslich.

Pyromellithsäure, $C_6H_2(CO.OH)_4$. Erhitzt man Mellithsäure für sich, so zerfällt sie in Kohlendioxid und Pyromellithsäure, welche letztere bei dieser Temperatur selbst weiter in ihr Anhydrid und Wasser zerfällt. Die Pyromellithsäure hat grosse Aehnlichkeit mit der Phtalsäure und zeichnet sich durch die grosse Krystallisationsfähigkeit ihrer Derivate aus. Sie bildet farblose, weisse Prismen, die beim Destilliren in Wasser und Pyromellithsäureanhydrid, $C_6H_2\begin{cases}\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}O,\\\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}O,\end{cases}$ zerfallen, welches letztere in der Vorlage zu grossen Krystallen erstarrt.

Durch freiwerdenden Wasserstoff wird sie in krystallinische Hydropyromellithsäure, $C_6H_6(CO.OH)_4$, übergeführt, welche mit Schwefelsäure erhitzt sich zersetzt unter Bildung von Pyromellithsäureanhydrid, Trimellithsäure, $C_6H_3(CO.OH)_3$, und Isophtalsäure.

Die Trimellithsäure ist isomer mit der Trimesinsäure und der Hemimellithsäure; sie ist in Aether und Wasser leicht löslich und krystallisirt in warzigen Krystallen. Sie schmilzt bei 216° und destillirt bei höherer Temperatur.

Isohydromellithsäure, $C_6H_6(CO.OH)_6$. Erhitzt man Hydromellithsäure mit concentrirter Salzsäure auf 180°, so geht sie in eine isomere Säure über, welche aus Wasser in grossen, dicken, vierseitigen Prismen krystallisirt, die schwach sauer schmecken. Die Isohydromellithsäure ist eine sehr beständige Verbindung, die sogar von einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure nicht verändert wird. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure verhält

sie sich der Hydromellithsäure ganz gleich. Es entstehen ebenfalls Isopyromellithsäure und Trimesinsäure. Worauf die Isomerie der Hydromellithsäure und Isopyromellithsäure beruht, ist noch nicht aufgeklärt.

Man kennt also jetzt mit Ausnahme der Säure $C_6H(CO.OH)_5$ alle der Theorie nach möglichen Säuren, welche sich vom Benzol ableiten durch Einführung von Carboxyl an die Stelle von Wasserstoff:

Mellithsäure 1,2,3,4,5,6		
Pyromellithsäure 1,2,4,5	Prehnitsäure 1,2,3,5	Mellophansäure 1,2,3,4
Trimellithsäure 1,2,4	Trimesinsäure 1,3,5	Hemimellithsäure 1,2,3
Terephtalsäure 1,4	Isophtalsäure 1,3	Phtalsäure 1,2
Benzoësäure 1		

Farbstoffe aus Anilin und Toluidin.

Anilin und Toluidin werden im Grossen dargestellt und zur Darstellung prachtvoller Farbstoffe, die zum Färben von Seide und Wolle und auch zum Kattundruck Verwendung finden.

Mauveïn, $C_{27}H_{24}N_4$, ist die Base des unter dem Namen Mauve oder Anilinpurpur bekannten violetten Farbstoffes, der ein Oxydationsproduct des Anilins ist. Man erhält denselben durch Vermischen kalter verdünnter Lösungen von Anilinsulfat und Kaliumdichromat, wodurch ein schwarzer Niederschlag entsteht, der nur wenige Procente Mauveïn enthält, das man mit verdünntem Weingeist ausziehen kann. Derselbe schwarze

Niederschlag entsteht, wenn man Anilinsulfat mit einer Lösung von Kupferchlorid kocht, wobei die Flüssigkeit durch Zusatz von Aetznatron neutral gehalten werden muss. Der Vorgang, welcher dabei statt hat, ist noch nicht aufgeklärt, da die Nebenproducte, die sich bilden, noch nicht untersucht sind.

Zur Darstellung der reinen Base versetzt man eine siedende Lösung der käuflichen Mauve mit Aetzkali, wodurch sich beim Erkalten das Mauveïn als fast schwarzes, krystallinisches Pulver ausscheidet, das kaum in Wasser löslich ist und in Alkohol mit blauvioletter Farbe gelöst wird. Es ist eine kräftige Base, welche Ammoniak aus seinen Salzen austreibt und Kohlendioxid aus der Luft anzieht. Es bildet krystallisirte Salze, die Metallglanz haben und sich in Wasser, leichter noch in Weingeist mit Purpurfarbe lösen. Das Hydrochlorat, $C_{27}H_{24}N_4.ClH$, bildet kleine, goldgelbe Prismen und bildet mit Platinchlorid und Goldchlorid shön krystallisirende Doppelsalze.

Erhitzt man Mauveïn mit Anilin, so verwandelt es sich in einen schön blauen Farbstoff, der noch nicht näher untersucht ist.

Durch Oxydation mit Bleidioxid und Essigsäure liefert das Mauveïn einen schön rothen Farbstoff, der im Handel unter dem Namen Saffranin bekannt ist; es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in grün metallischen, glänzenden Krystallen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unverändert mit schön grüner Farbe, die auf allmählichen Zusatz von Wasser in Blaugrün, Blau, Violett, Purpur, zuletzt wieder in Roth übergeht.

Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3$. Die Salze dieser Base kommen im Handel als prächtig rother Farbstoff unter dem Namen Anilinroth, Magenta, Fuchsin u. s. w. vor, und sie entstehen, wenn ein Gemisch von Anilin und Toluidin mit oxydirenden Körpern, wie Quecksilberchlorid, Quecksilbernitrat, Arsensäure u. s. w., erhitzt wird:



$$C_6H_7N + 2\,C_7H_9N + 3\,O = C_{20}H_{19}N_3 + 3\,H_2O$$

Im Grossen wendet man gewöhnlich Arsensäure an, die man mit Anilinöl (einem Gemische von Anilin mit flüssigem und festem Toluidin) erhitzt; man erhält so eine schwarzrothe Masse mit grünem Metallglanz, die hauptsächlich aus dem Arsenat und Arsenit des Rosanilins besteht, und die man mit Wasser auskocht, die Lösung mit Alkalien behandelt und die

ausgefällte Base in einer Säure löst, zur Krystallisation verdampft und das Salz durch Umkrystallisiren reinigt.

Die reine Base erhält man am besten, indem man eine heiss gesättigte Lösung des Acetats mit Ammoniak versetzt; beim Erkalten setzt sich das Rosanilin in weissen Schuppen oder Tafeln ab, die die Zusammensetzung $C_{20}H_{19}N_3 . H_2O$ haben. Es ist wenig in Wasser, etwas leichter in Weingeist löslich und färbt sich der Luft ausgesetzt roth. Es ist eine kräftige Base und bildet mit Säuren wohl charakterisirte Salze, die grüne metallischglänzende Krystalle bilden und sich in Wasser und Weingeist mit prachtvoll rother Farbe lösen. Im Handel finden sich das essigsaure, salzsaure und schwefelsaure Salz.

Rosanilinacetat, $C_{20}H_{19}N_3 . C_2H_4O_2$, bildet grosse, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Rosanilinhydrochlorat, $C_{20}H_{19}N_3 . ClH$, krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung in rhombischen Tafeln; in heisser concentrirter Salzsäure löst es sich mit gelbbrauner Farbe; beim Erkalten scheiden sich gelbbraune Nadeln ab, $C_{20}H_{19}N_3 . 3\,ClH$, die durch Wasser in Salzsäure und die vorhergehende Verbindung zerlegt werden. Beide Hydrochlorate bilden Doppelsalze mit Platinchlorid.

Die Constitution des Rosanilins ist noch nicht sicher erkannt; man weiss nur, dass es drei mit Stickstoff verbundene Wasserstoffatome enthält, welche durch Alkoholradicale ersetzt werden können und ihm daher die Formel $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ (C_7H_6)_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$ zukommt. Durch Eintritt von Alkoholradicalen entstehen violette Farbstoffe, die um so blauer sind, je mehr Wasserstoffatome ersetzt sind. Die Salze des Trimethylrosanilins, $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ (C_7H_6)_2 \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} N_3$, und Triäthylrosanilins, $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ (C_7H_6)_2 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} N_3$, werden fabrikmässig durch Einwirkung von Methyl- oder Aethyljodid auf Rosanilin dargestellt und in der Seiden- und Wollenfärberei unter dem Namen Anilinviolett, Hofmann's Violett u. s. w. benutzt.

Bei der Darstellung des Anilinvioletts bildet sich ausserdem noch ein prachtvoll grüner Farbstoff, das Anilingrün oder Jodgrün, das sich, wenn man Methyljodid, was sich am besten dazu eignet, im Ueberschuss anwendet, vorzugsweise bildet und ebenfalls im Grossen dargestellt wird. Das Product

der Einwirkung wird in eine grosse Menge siedendes Wasser gegossen, wobei sich das Grün vorzugsweise löst; man setzt dann Kochsalz zu und neutralisirt mit Soda, um alles Violett zu fällen, und schlägt dann mit Pikrinsäure das Pikrat des Grüns nieder. Die Salze des Jodgrüns enthalten die Ammoniumbase $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\} N_3 \left\{\begin{matrix}CH_3OH\\CH_3OH\end{matrix}\right.$, die noch wenig untersucht ist; sie bildet mit Säuren Salze, die sich mit schön grüner Farbe in Wasser lösen. Im Handel kommt vorzugsweise das Pikrat, $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\CH_3\end{matrix}\right\} N_3 \left\{\begin{matrix}CH_3OC_6H_2(NO_2)_3\\CH_3OC_6H_2(NO_2)_3\end{matrix}\right.$, vor; im reinen Zustande krystallisirt dasselbe in Prismen, die im durchfallenden Lichte gelbgrün, im auffallenden kupferroth erscheinen.

Wird ein Rosanilinsalz mit Anilin erhitzt, so entweicht Ammoniak und je nach der Dauer der Einwirkung entstehen Salze des Phenylrosanilins, $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N_3$, die rothviolett gefärbt sind, des Diphenylrosanilins, $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\} N_3$, die blauviolett sind, und des Triphenylrosanilins, $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\(C_6H_5)_3\end{matrix}\right\} N_3$, die eine rein blaue Farbe besitzen und fabrikmässig dargestellt werden. Die Substitution findet leichter statt, wenn organische Säuren, wie Essigsäure oder Benzoësäure, gegenwärtig sind.

Leukanilin, $C_{20}H_{21}N_3$. Unter dem Einfluss reducirender Substanzen, wie Zink und Salzsäure oder Ammoniumsulfid nehmen die Rosanilinsalze 2 Atome Wasserstoff auf und verwandeln sich in die farblosen Salze des Leukanilins; dasselbe ist eine dreisäurige Base, die durch Oxydation sehr leicht wieder in Rosanilin übergeht.

Chrysanilin, $C_{20}H_{17}N_3$, bildet sich als Nebenproduct bei der Darstellung des Rosanilins; es ist ein amorphes, gelbes Pulver, das kaum in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist; es bildet zwei Reihen gelbgefärbter Salze, wie $C_{20}H_{17}N_3ClH$ und $C_{20}H_{17}N_3(ClH)_2$. Seine Constitution ist noch nicht erkannt; es enthält, wie das Rosanilin, drei durch Alkoholradicale ersetzbare Wasserstoffatome.

Xylidinroth, $C_{22}H_{23}N_3$. Das Xylidin liefert weder für sich noch in Gegenwart von Toluidin mit Oxydationsmitteln behandelt einen Farbstoff; wird aber ein Gemisch von Xylidin

und Anilin mit Arsensäure erhitzt, so bildet sich das dem Rosanilin äusserst ähnliche Xylidinroth.

Phenolfarbstoffe.

Alle Phenole verbinden sich mit verschiedenen von mehrbasischen Säuren und mit Bittermandelöl unter Austritt von Wasser, wenn das Gemisch für sich allein oder unter Zusatz von Schwefelsäure oder Glycerin erhitzt wird. Die dabei entstehenden Körper sind keine Aetherarten; einige sind indifferente Substanzen, andere sind in Alkalien mit intensiver Farbe löslich, welche Farbe durch Reductionsmittel verschwindet. Einige von den in Alkalien mit Färbung löslichen Körpern geben beim Erhitzen mit Schwefelsäure neue gefärbte Körper, welche sich von der ersten Classe dadurch unterscheiden, dass sie in alkalischer Lösung zwar reducirt, aber nicht entfärbt werden. Die Constitution der Phenolfarbstoffe, deren Zahl eine fast unbegrenzte zu sein scheint, ist noch nicht näher ermittelt, da dieselben noch wenig studirt sind.

Aurin, Corallin oder Rosolsäure, $C_{20}H_{14}O_3$. Dieser Farbstoff, der Seide und Wolle schön gelbroth färbt, wird im Grossen gewonnen durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure. Das Handelsproduct bildet eine harzartige Masse mit grünem Metallglanz, die zerrieben ein hellrothes Pulver bildet. Es ist ein Gemisch verschiedener Körper; der eigentlich färbende Bestandtheil lässt sich leicht daraus abscheiden durch Behandlung mit weingeistigem Ammoniak, in welchem die Beimischungen löslich sind, während das Aurin mit Ammoniak eine in Weingeist schwer lösliche Verbindung bildet, welche der Luft ausgesetzt in Ammoniak und Aurin zerfällt. Das Aurin ist in Wasser und Aether wenig löslich, leichter in Weingeist, aus dem es in dunkelrothen, grünmetallisch glänzenden Nadeln krystallisirt. Aus Essigsäure krystallisirt es entweder in Nadeln, die die Farbe der Chromsäure und lebhaften Diamantglanz zeigen oder in dunkelrothen Nadeln mit stahlblauem oder grünem Metallglanz. Es löst sich leicht in Alkalien mit fuchsinrother Farbe auf und bildet auch mit anderen Metalloxiden eine Reihe sehr unbeständiger Salze.

Leitet man Schwefeldioxid in seine heisse concentrirte alkoholische Lösung, so scheiden sich hellrothe krystallinische Krusten aus, eine Verbindung von Schwefeldioxid und Aurin,

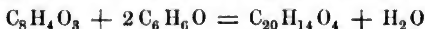
welche luftbeständig ist, aber beim Erwärmen in Schwefeldioxid und Aurin zerfällt. Ebenso verbindet es sich mit den Bisulfiten der Alkalimetalle zu farblosen, in Wasser löslichen und schön krystallisirenden Verbindungen, welche durch Säuren und Alkalien zersetzt werden.

Durch Einwirkung von Zink auf eine Lösung von Aurin in Natronlauge oder Essigsäure geht es in farbloses Leukaurin, $C_{20}H_{18}O_3$, über, das aus Alkohol oder Essigsäure in farblosen derben Prismen krystallisirt und durch Oxydationsmittel wieder in Aurin übergeführt wird. Die Bildung des Aurins erklärt sich durch die Gleichung:



$$3\,C_6H_6O + 2\,CO = C_{20}H_{14}O_3 + 2\,H_2O$$

Phenol-Phtaleïn, $C_{20}H_{14}O_4$, bildet sich, wenn Phenol mit Phtalsäure-Anhydrid und Schwefelsäure auf 120° erhitzt wird:



$$C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_6O = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O$$

Es ist ein beinahe farbloser Körper, der sich in Kalilauge mit prachtvoller Fuchsinfarbe löst, die beim Erhitzen mit Zinkstaub verschwindet. Setzt man Salzsäure zu der farblosen Lösung, so scheidet sich Phenol-Phtalin, $C_{20}H_{16}O_4$, in weissen Körnern ab.

Aehnlich wie Phtalsäure wirken auch Mellithsäure und Pyromellithsäure auf Phenol ein.

Fluoresceïn oder Resorcin-Phtaleïn, $C_{20}H_{12}O_5$, entsteht durch Erhitzen von Resorcin mit Phtalsäure-Anhydrid; es bildet kleine dunkelbraune Krystalle; mit Ammoniak bildet es eine rothe Lösung, welche, selbst bei sehr starker Verdünnung die prachtvollste, grüne Fluorescenz zeigt. Zinkstaub führt es in alkalischer Lösung in das farblose Fluorescin über. Mit Schwefelsäure stark erhitzt, giebt es auf Wasserzusatz einen rothen Körper, der sich Alkalien mit blauer, durch Zinkstaub rothwerdender Farbe löst.

Hydrochinon giebt mit Phtalsäure-Anhydrid in Schwefelsäure erhitzt ein rothes Phtaleïn, das sich in Kali mit violetter Farbe löst und mit Eisenoxyd oder Alaunerde gebeiztes Zeug wie Rothholz färbt. Erhitzt man Brenzcatechin mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure, so erhält man ebenfalls ein Phtaleïn, das Aehnlichkeit mit dem Farbstoffe des Blauholzes hat.

Galleïn, $C_{20}H_{22}O_7$, entsteht durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Pyrogallussäure und bildet körnige Kry-

stalle, die im auffallenden Lichte braunroth, im durchfallenden blau erscheinen. Es löst sich leicht in Alkohol mit dunkelrother und in Kalilauge mit prachtvoll blauer Farbe, die bald missfarbig wird. Gebeizte Zeuge werden davon ähnlich wie Rothholz gefärbt. Reductionsmittel führen es in das farblose Gallin, $C_{20}H_{18}O_7$, über. Erhitzt man es mit concentrirter Schwefelsäure auf 200°, so entsteht Coeruleïn, $C_{20}H_{10}O_7$, ein blauer Farbstoff, der sich in heissem Anilin mit prachtvoll blauer, in Alkalien mit grüner Farbe löst; die alkalische Lösung giebt mit Alaunlösung einen grünen Lack. Durch Reductionsmittel geht es in gelbrothes Coerulin über.

Die Bestandtheile der Phenolfarbstoffe lassen sich in zwei Gruppen theilen, in die Phenole einerseits und anderseits die Gruppen, welche jene zusammenhalten. Die Phenole bilden den chromogenen Bestandtheil, da die Natur der Bindesubstanz in der Regel die Farbe gar nicht oder nur wenig verändert. Ein grosser Theil der natürlichen Farbstoffe besitzt höchst wahrscheinlich eine ähnliche Constitution; jedenfalls gehören die nachstehenden zu dieser Gruppe.

Hämatoxylin, $C_{16}H_{12}O_6$, ist im Campeschenholze enthalten und kann daraus durch Wasser ausgezogen werden. Es bildet gelbliche Prismen, besitzt einen süssen Geschmack und wirkt rechtsdrehend auf die Polarisationsebene. Mit Aetzkali geschmolzen giebt es Pyrogallol. In Ammoniak löst es sich mit rother Farbe; der Luft ausgesetzt färbt sich die Lösung dunkler, indem sich Hämateïn, $C_{16}H_{12}O_6$, bildet, welches auch erhalten wird, wenn man eine verdünnte ätherische Lösung von Hämatoxylin mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure versetzt. Das Hämateïn bildet braunrothe Krystalle, ist wenig in kaltem, aber leicht in kochendem Wasser löslich; in Alkalien löst es sich mit prächtiger blau violetter Farbe. Reducirende Körper führen es wieder in Hämatoxylin über.

In den verschiedenen Arten von Rothholz (Brasilienholz, Saganholz u. s. w.) findet sich ein dem Hämatoxylin ähnlicher Körper, das Brasilin, $C_{22}H_{20}O_7$, grosse, gelbliche Prismen, die sich in Ammoniak mit carminrother, und Kali- oder Natronlauge mit purpurblauer Farbe lösen. Salpetersäure führt es in ätherischer Lösung in krystallinisches Brasileïn über. Salpetersäure oxydirt es zu Stychninsäure.

Carthamin, $C_{14}H_{16}O_7$, ist der rothe Farbstoff des Safflor (die Blumenblätter von *Carthamus tinctorius*). Zu seiner Dar-

stellung zieht man den Safflor erst mit Wasser aus, das einen gelben Farbstoff aufnimmt und behandelt den Rückstand mit einer verdünnten Sodalösung und fällt dann aus dieser Lösung den Farbstoff mit Essigsäure. Der rothe flockige Niederschlag trocknet zu einer krystallinischen, grünen metallglänzenden Masse ein. Das Carthamin löst sich in Weingeist mit prachtvoll rother, in Alkalien mit gelbrother Farbe. Mit Aetzkali geschmolzen liefert es Paraoxybenzoësäure und Oxalsäure.

Bixin, $C_{15}H_{18}O_4$, ist der gelbe Farbstoff des Orlean (von *Bixa Orellana*); es ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Alkalien. Die weingeistige Lösung wird durch Schwefeldioxid entfärbt.

Santalin, $C_{15}H_{14}O_5$, ist der Farbstoff des Santelholzes und bildet mikroskopische, schön rothe Krystalle, die in Wasser unlöslich sind, aber sich in Weingeist mit rother, und in Alkalien mit violetter Farbe lösen; mit Baryumchlorid giebt die alkalische Lösung einen violetten Niederschlag, $(C_{15}H_{13}O_5)_2Ba$.

Euxanthinsäure, $C_{19}H_{16}O_{10}$. Der aus Indien und China kommende gelbe Farbstoff, das *Purrée*, dessen Abstammung unbekannt ist, besteht der Hauptmenge nach aus dem Magnesiumsalz dieser Säure, welche man mit Salzsäure daraus abscheiden kann. Sie krystallisirt in seideglänzenden, gelben Nadeln und bildet gelbe Salze.

Beim Erhitzen zersetzt sie sich und es bildet sich neben Kohlendioxid, Wasser und anderen Producten auch Euxanthon, $C_{13}H_{18}O_4$, das ein gelbes, krystallinisches Sublimat bildet. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Euxanthinsäure mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst. Erhitzt man Resorcin mit Oxalsäure und Schwefelsäure, so bildet sich ein gelber Körper, der wie es scheint Euxanthon enthält.

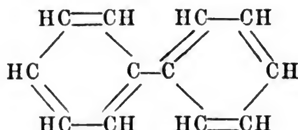
Die gelbe Lösung des Euxanthons wird durch Natriumamalgam entfärbt. Mit Aetzkali geschmolzen entsteht Euxanthonsäure, $C_{13}H_6O(OH)_4$, die aus Wasser in langen, gelben Nadeln krystallisirt; ihre Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt, während die des Euxanthons dadurch grün wird. Die Euxanthonsäure zerfällt beim Erhitzen in Euxanthon und Wasser.

Durch concentrirte Salpetersäure wird das Euxanthon in verschiedene Nitroverbindungen und bei längerer Einwirkung in Styphninsäure verwandelt.

Gentianin, $C_{14}H_{10}O_5$, kommt in der Wurzel von *Gentiana lutea* vor. Es bildet hellgelbe Nadeln, ist geschmacklos und fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und mit tiefgelber Farbe in Alkalien und bildet damit krystallisirbare Salze.

Verbindungen, welche den Benzolkern zwei oder mehrmal enthalten.

Diphenyl, $C_{12}H_{10}$. Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich, wenn Natrium auf eine Lösung von Brombenzol in Benzol einwirkt; er hat demnach folgende Constitution:



Diphenyl bildet sich auch beim Durchleiten von Benzoldampf durch glühende Röhren; es krystallisirt in grossen, farblosen Blättern, die in heissem Weingeist leicht löslich sind. Es schmilzt bei 70·5⁰ und siedet bei 240⁰.

Dibromdiphenyl, $C_{12}H_8Br_2$, entsteht, wenn man zu unter Wasser befindlichem Diphenyl Brom zusetzt. Es ist in Weingeist schwer, in Benzol leicht löslich und krystallisirt in grossen farblosen Prismen. Bei 164⁰ schmilzt es und destillirt bei höherer Temperatur, ohne sich zu zersetzen.

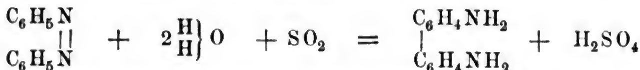
Dinitrodiphenyl, $C_{12}H_8(NO_2)_2$. Diphenyl wird durch kalte, concentrirte Salpetersäure in diese Verbindung übergeführt. Es bildet feine, farblose, bei 213⁰ schmelzende Nadeln. Nebenbei bildet sich das isomere Isodinitrodiphenyl, das in Weingeist sich leichter löst als die vorhergehende Verbindung und in grossen farblosen Krystallen krystallisirt, die schon bei 93·5⁰ schmelzen.

Diamidodiphenyl, Benzidin, $C_{12}H_8(NH_2)$. Diese Base entsteht durch Reduction des Dinitrodiphenyls mit Ammoniumsulfid oder mit Zinn und Salzsäure, sowie wenn man das isomere Hydrazobenzol mit Säuren (s. S. 399) behandelt, wobei folgende Umlagerung stattfindet:



$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ | \\ C_6H_5NH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}$$

Aus Azobenzol erhält man es, wenn man dasselbe Alkohol löst und Schwefeldioxid einleitet:



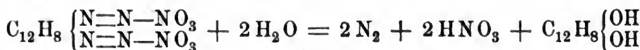
$$\begin{matrix} C_6H_5N \\ || \\ C_6H_5N \end{matrix} + 2\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + SO_2 = \begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix} + H_2SO_4$$

Behandelt man Bromanilin mit Natrium, so entsteht ebenfalls Benzidin. Das Benzidin bildet silberglänzende Blättchen, die bei 118⁰ schmelzen und bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung sublimiren. Es ist eine zweisäurige Base; das schwefelsaure Benzidin, $C_{12}H_8(NH_3)_2SO_4$, ist in Wasser und in Weingeist fast unlöslich.

Diphenylsulfosäure, $C_{12}H_9SO_3H$, bildet sich, wenn man gleiche Molecüle Schwefelsäure und Diphenyl so stark erhitzt, dass Wasser und Diphenyl entweichen. Das Kaliumsalz, $C_{12}H_9SO_3K$, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in haarförmigen Krystallen, welche sich nach einiger Zeit in ein schweres Pulver verlaugen. Calcium- und Baryumsalze erzeugen in der Lösung des Kaliumsalzes Niederschläge, welche sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen.

Diphenyldisulfosäure, $C_{12}H_8(SO_3H)_2$, wird erhalten durch Auflösen von Diphenyl in einem Ueberschuss von erwärmter concentrirter Schwefelsäure und zeichnet sich dadurch aus, dass sie mit denselben Metallen wie die Schwefelsäure unlösliche Salze bildet. Um sie daher von der überschüssigen Schwefelsäure zu trennen, verdünnt man das Säuregemisch mit viel Wasser, neutralisirt in der Wärme mit Pottasche und krystallisirt das sich beim Erkalten abscheidende schwer lösliche Kaliumdiphenyldisulfit, $2\,C_{12}H_8(SO_3K)_2 + 5\,H_2O$, mehrmals aus Wasser um. Es krystallisirt in zolllangen dicken Säulen, die an der Luft verwittern und sich beim Erhitzen erst bei Rothgluth zersetzen. Aus der heissen Lösung dieses Salzes fällt man mit Baryumchlorid das in Wasser unlösliche krystallinische Baryumsalz, $C_{12}H_8(SO_3)_2Ba$, und zersetzt dasselbe durch genauen Zusatz von Schwefelsäure, oder man stellt das Bleisalz dar und zerlegt es durch Schwefelwasserstoff. Die Diphenyldisulfosäure krystallisirt in zerfliesslichen Säulen; sie schmilzt bei 72·5⁰ und zersetzt sich erst oberhalb 200⁰.

Diphenylphenol, $C_{12}H_8(OH)_2$. Durch Einwirkung von Stickstofftrioxid auf salpetersaures Benzidin bildet sich Tetrazodiphenyl-Nitrat, $C_{12}H_8N_4(NO_3)_2$, dessen wässerige Lösung sich beim Erhitzen unter Entweichen von Stickgas und Bildung des Phenols des Diphenyls zersetzt:



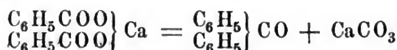
$$C_{12}H_8\begin{cases}N{=}N{-}NO_3\\N{=}N{-}NO_3\end{cases} + 2H_2O = 2N_2 + 2HNO_3 + C_{12}H_8\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

Das Diphenylphenol oder Dioxydiphenyl krystallisirt in weissen Nadeln, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich und zeigt in seinem ganzen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Phenol.

Diphenylenoxid, $C_{12}H_8O$, bildet sich, wenn Phosphorsäurephenol mit Aetzkalk erhitzt wird, und krystallisirt in farblosen Blättchen; es riecht aromatisch, schmilzt bei 80° und siedet bei 270°.

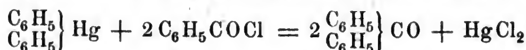
Diphenylmethan, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CH_2$. Dieser Kohlenwasserstoff entsteht, wenn ein Gemische von Benzol und Benzylchlorid mit Zinkstaub auf 150° erhitzt wird. Bei dieser eigenthümlichen Reaction bilden sich nebenbei noch andere höher siedende Producte. Diphenylmethan entsteht auch, wenn die weiter unten beschriebene Diphenylessigsäure mit Aetzbaryt erhitzt wird; es bildet monokline Prismen, die bei 26·5° schmelzen und angenehm nach Orangen riechen.

Diphenylketon, Benzophenon, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CO$. Das Keton der Benzoësäure erhält man durch trockne Destillation von Calciumbenzoat:



$$\left.\begin{matrix}C_6H_5COO\\C_6H_5COO\end{matrix}\right\}Ca = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CO + CaCO_3$$

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Quecksilberphenyl mit Benzoylchlorid in zugeschmolzenen Röhren erhitzt:



$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}Hg + 2C_6H_5COCl = 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CO + HgCl_2$$

Das Benzophenon krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, schmilzt bei 49° und siedet bei 300°. Eine isomere Modification dieser Verbindung wird erhalten, wenn man Diphenylmethan oxydirt; man erhält so klare monoklinische Krystalle,

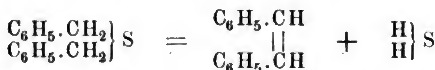
die bei 26⁰ schmelzen und die nach einiger Zeit milchig werden und sich in die gewöhnliche Modification umwandeln. Durch freiwerdenden Wasserstoff wird es in Benzhydrol oder Diphenylcarbinol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CH.OH$, übergeführt, das in seideglänzenden Nadeln, die bei 67·5⁰ schmelzen, krystallisirt.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzophenon erhält man das Chlorid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CCl_2$, ein sehr leicht zersetzbarer Körper, der sich mit Wasser wieder zu Benzophenon und Salzsäure umsetzt. Durch Einwirkung von pulverförmigem Silber bildet sich Tetraphenyläthylen, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}C=C\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right.$. Dasselbe krystallisirt aus heissem Benzol in farblosen, spiessigen Krystallen, die bei 221⁰ schmelzen.

Ditolyl, $\begin{matrix}C_6H_4.CH_3\\|\\C_6H_4.CH_3\end{matrix}$. Durch Einwirkung von Natrium auf festes Bromtoluol wird ein festes Ditolyl erhalten, das aus Aether in prachtvollen, monoklinen Prismen krystallisirt; es schmilzt bei 121⁰. Aus Chlortoluol und Natrium erhält man ein isomeres flüssiges, bei 272⁰ siedendes Ditolyl.

Dibenzyl, Diphenyläthan, $\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\|\\C_6H_5.CH_2\end{matrix}$, entsteht, wenn Natrium auf Benzylchlorid einwirkt; es krystallisirt aus heisser alkoholischer Lösung in grossen farblosen Prismen, schmilzt bei 52⁰ und siedet bei 284⁰.

Stilben, Toluylen, Diphenyläthylen, $\begin{matrix}C_6H_5.CH\\||\\C_6H_5.CH\end{matrix}$. Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich, wenn man Natrium auf Bittermandelöl oder auf Benzolchlorid, $C_6H_5CHCl_2$, einwirken lässt, oder wenn man Benzylchloriddampf über erhitzten Natronkalk leitet. Die reichlichste Ausbeute wird indessen erhalten, wenn Benzylsulfid der trocknen Destillation unterworfen wird:



$$\left.\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\C_6H_5.CH_2\end{matrix}\right\}S = \begin{matrix}C_6H_5.CH\\||\\C_6H_5.CH\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$$

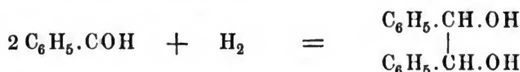
Das Stilben krystallisirt aus warmem Weingeist in dünnen Blättern, die bei 120⁰ schmelzen. Erhitzt man es mit concen-

trirter Jodwasserstoffsäure, so nimmt es Wasserstoff auf und geht in Dibenzyl über.

Stilbendibromid, $C_{14}H_{12}Br_2$, scheidet sich in kleinen, weissen, seideglänzenden Nadeln ab, wenn man Brom zu einer ätherischen Stilbenlösung fügt. Es schmilzt bei 230° und ist in Weingeist wenig, etwas leichter in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich. Erhitzt man dieses Bromid kurze Zeit mit alkoholischer Kalilösung, so spaltet sich Bromwasserstoff ab und es entsteht Monobromstilben, $C_{14}H_{11}Br$, ein farbloses Oel, das sich beim Destilliren theilweise zersetzt.

Stilbendiacetat, $C_{14}H_{12}(OC_2H_3O)_2$, erhält man durch Erhitzen des Dibromides mit Silberacetat und Eisessig auf 130°. Es bildet farblose, in Weingeist und Essigsäure lösliche Krystallkrusten.

Stilbenglycol, Hydrobenzoïn, $C_{14}H_{12}(OH)_2$. Wird das Acetat mit weingeistiger Kalilösung gekocht, so entsteht dieses Glycol, das sich auch bildet, wenn man Bittermandelöl mit Zink und Salzsäure behandelt:



$$2\,C_6H_5.COH + H_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.CH.OH \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5.CH.OH \end{array}$$

Es krystallisirt in rhombischen Tafeln, die bei 130° schmelzen und ohne Zersetzung flüchtig sind.

Stilbenoxid, Desoxybenzoïn, $C_{14}H_{12}O$, erhält man, wenn Bromstilben mit Wasser auf 180° erhitzt wird, sowie durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Benzoïn. Es krystallisirt in dünnen Tafeln, die bei 55° schmelzen, in Wasser wenig, aber leicht in Alkohol löslich sind.

Stilbenhydrat oder Stilbylalkohol, $C_{14}H_{13}(OH)$. Stilbenoxid verbindet sich mit freiwerdendem Wasserstoff zu dieser Verbindung, die in feinen, glasglänzenden Nadeln krystallisirt und in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist. Salpetersäure oxydirt es zu Stilbenoxid; mit verdünnter Schwefelsäure gekocht spaltet es sich in Stilben und Wasser. In Acetylchlorid löst es sich unter Salzsäureentwicklung und Bildung von Stilbylacetat, $C_{14}H_{13}.O.C_2H_3O$, eine farblose, ölige Flüssigkeit, die bei der Destillation fast unzersetzt übergeht; nur ein kleiner Theil zerfällt dabei in Essigsäure und Stilben.

Benzoïn, $C_{14}H_{12}O_2$, entsteht, wenn Stilbenglycol mit Salpetersäure erwärmt wird, sowie wenn man Benzaldehyd mit einer weingeistigen Kaliumcyanidlösung vermischt, daher auch, wenn man rohes Bittermandelöl mit einer Lösung von Aetzkali in Weingeist zusammenbringt. Es krystallisirt in farblosen Prismen, die bei 137° schmelzen und ohne Zersetzung destilliren. Mit Acetylchlorid bildet es das Acetat, $C_{14}H_{11}O_2.C_2H_3O$. Erhitzt man es mit Zinkstaub, so entstehen Stilbenoxid, Stilben und ein mit letzterem isomerer Kohlenwasserstoff, der eine ölige Flüssigkeit bildet und sich nicht mit Brom verbindet.

Benzil, $C_{14}H_{10}O_2$. Dieser Körper ist ein Oxydationsproduct des Benzoïns mit Salpetersäure oder Chlor. Es bildet grosse, hexagonale Säulen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind und bei 90° schmelzen. Freiwerdender Wasserstoff führt es wieder in Benzoïn über.

Benzilsäure, $C_{14}H_{12}O_3$. Erhitzt man Benzil mit dem vierten Theile seines Gewichtes an Aetzkali und etwas Weingeist, so bildet sich das Kaliumsalz dieser Säure, die in kleinen, monoklinischen Nadeln krystallisirt, welche bei 150° schmelzen und in kaltem Wasser schwer, in kochendem sowie in Alkohol leicht löslich sind. Sie besitzt einen bitteren Geschmack. Die Benzilsäure ist einbasisch. Oxydirende Körper verwandeln sie in Kohlendioxid, Wasser und Diphenylketon.

Diphenylessigsäure, $C_{14}H_{12}O_2$. Durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure wird die Benzilsäure zu Diphenylessigsäure reducirt, welche aus heissem Wasser in Nadeln, aus Weingeist in flachen Blättern krystallisirt und bei 146° schmilzt. Oxydirende Körper erzeugen dieselben Producte wie mit Benzilsäure. Mit Aetzbaryt erhitzt zerfällt sie in Kohlendioxid und Diphenylmethan, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CH_2$.

Die Constitution der sich vom Stilben ableitenden Verbindungen ist noch nicht ganz sicher festgestellt, doch lässt sich das Verhalten derselben durch nachstehende Constitutionsformeln am besten erklären:

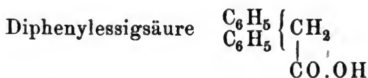
Stilben $\begin{array}{l} C_6H_5.CH \\ \quad\;\; \| \\ C_6H_5.CH \end{array}$ Stilbenglycol $\begin{array}{l} C_6H_5.CH.OH \\ \quad\;\; | \\ C_6H_5.CH.OH \end{array}$

Stilbenoxid $\begin{array}{l} C_6H_5.CH \\ \quad\;\; |>O \\ C_6H_5.CH \end{array}$ Stilbylalkohol $\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2 \\ \quad\;\; | \\ C_6H_5.CH.OH \end{array}$

Benzoïn $\begin{array}{l} C_6H_5.CO \\ \quad\;\; | \\ C_6H_5.CH.OH \end{array}$ Benzil $\begin{array}{l} C_6H_5.CO \\ \quad\;\; | \\ C_6H_5.CO \end{array}$

In der Benzilsäure und ihren Abkömmlingen muss man dagegen eine andere Lagerung der Atome annehmen; ob eine solche Umlagerung der Atome stattfindet, wenn Aetzkali auf Benzil einwirkt, oder ob dieselbe schon stattgefunden hat, müssen weitere Versuche entscheiden. Das chemische Verhalten der Stilbilsäure u. s. w. erklärt sich am besten folgendermassen:





Tolan, $\begin{array}{l} C_6H_5.C \\ \quad\;\; ||| \\ C_6H_5.C \end{array}$. Diese Verbindung entsteht, wenn man Stilbendibromid anhaltend mit weingeistiger Kalilauge erhitzt. Das Tolan krystallisirt in langen prismatischen Krystallen, die bei 60⁰ schmelzen. Mit Brom verbindet es sich zu Tolandibromid, $C_{14}H_{10}Br_2$, das in zwei isomeren Modificationen auftritt, von welchen die eine in flachen, weissen Schuppen krystallisirt, die bei 200⁰ schmelzen; die andere bildet lange spröde Nadeln und schmilzt bei 64⁰. Beim mehrstündigen Erhitzen einer Modification mit Wasser auf 180⁰ wird immer eine bedeutende Menge der anderen gebildet. Erhitzt man es mit weingeistiger Kalilösung, so bildet sich wieder Tolan neben Kaliumbromid und Aldehydharz. Diese Zersetzung ist ein schönes Beispiel für den grossen Widerstand, den der im Benzolkerne befindliche Wasserstoff oxydirenden Einflüssen entgegensetzt. Während beim Behandeln von Stilbenbromid mit

Weingeist und Aetzkali die zwei vom Methyl abstammenden Wasserstoffatome in Wasser übergeführt werden, oxydirt bei gleicher Behandlung des Bromtolans der Sauerstoff des Aetzkalis den Weingeist zu Aldehyd.

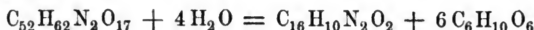
Benzyltoluol, $CH_2\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4.CH_3\end{cases}$ entsteht neben anderen Producten beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Toluol und Zinkstaub. Es ist eine angenehm nach Früchten riechende Flüssigkeit, die bei 277⁰ siedet. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumdichromat wird es zu Benzoyl-Benzoësäure, $CO\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4.CO_2H\end{cases}$, oxydirt, die in Wasser wenig löslich ist und in dünnen Nadeln und Blättchen krystallisirt. Sie schmilzt bei 194⁰ und sublimirt stärker erhitzt wie Benzoësäure. Behandelt man sie mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung, so geht sie in Benzhydryl-Benzoësäure, $CH.OH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4.CO_2\end{cases}$, über, die leichter löslich ist als die vorige Säure. Sie krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 165⁰ und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Erhitzt man sie mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so wird sie zu Benzyl-Benzoësäure, $CH_2\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4.CO_2H\end{cases}$, reducirt, die aus Alkohol in glänzenden Nadeln und Blättchen krystallisirt. Sie schmilzt bei 155⁰ und ist sublimirbar. Mit Aetzkalk erhitzt, zerfällt sie in Kohlendioxid und Diphenylmethan.

Diphenylbenzol, $C_6H_4\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$, entsteht durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Dibrombenzol. Es bildet farblose Krystalle, die bei 205⁰ schmelzen und gegen 400⁰ sieden.

Indigogruppe.

Indigoblau, Indigotin, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, ist der Hauptbestandtheil des Indigos, der aus verschiedenen, in Ostindien, Afrika und Südamerika einheimischen *Indigoferaarten*, sowie aus *Isatis tinctoria*, *Polygonum tinctorium*, *Nerium tinctorium* gewonnen wird. Der blaue Farbstoff ist in diesen Pflanzen

nicht fertig gebildet enthalten, sondern als Glycosid, das Indican, $C_{52}H_{62}N_2O_{17}$, genannt wird; dasselbe bildet einen braunen Syrup, der eklig bitter schmeckt. Mit verdünnten Säuren gekocht spaltet es sich in eine zuckerähnliche Substanz und Indigoblau:



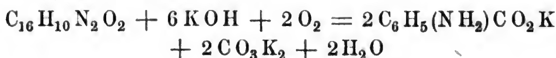
$$C_{52}H_{62}N_2O_{17} + 4H_2O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 6C_6H_{10}O_6$$

Um Indigo im Grossen darzustellen, werden die Pflanzen mit Wasser übergossen, einen Tag stehen gelassen, dann die Flüssigkeit abgegossen und in flachen Gefässen durch Umrühren mit Luft in Berührung gebracht, wobei sich der Indigo als blaues Pulver absetzt. Die Spaltung des Indican tritt hierbei durch ein Ferment ein. Zuweilen enthält auch der menschliche Harn eine dem Indican ähnliche Substanz und setzt beim Stehen oder auf Zusatz von Säuren Indigoblau ab. Der käufliche Indigo ist ein Gemenge verschiedener Substanzen; um reines Indigoblau darzustellen, bringt man die fein zerriebene Substanz mit Traubenzucker, heissem Weingeist und starker Natronlauge in eine Flasche, die mit Weingeist vollgefüllt und verschlossen wird. Nach einigen Stunden giesst man die klare Flüssigkeit ab und lässt sie an der Luft stehen, wobei sich nach und nach reines Indigoblau krystallinisch ausscheidet. Bei dieser Darstellung wirkt der Traubenzucker reducirend und es entsteht das in Alkalien lösliche Indigweiss (siehe unten), das an der Luft sich zu Indigblau oxydirt.

Statt Traubenzucker und Natronlauge kann man sich auch Eisenvitriols und Aetzkalkes (oder Natron) bedienen, ohne Weingeist, man füllt die Flasche dann nur mit kochendem Wasser an.

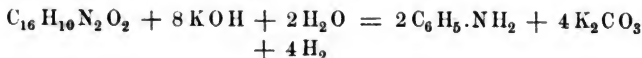
Das Indigoblau ist ein tiefes blaues Pulver, das einen Stich ins Purpurrothe hat. Durch Reiben oder Druck wird es kupferroth und metallglänzend. Es ist geschmacklos, unlöslich in Wasser, Weingeist, verdünnten Säuren und Alkalien, löst sich aber leicht in kochendem Anilin mit schön blauer und in heissem Paraffin mit purpurrother Farbe und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen ab. Auf 300° erhitzt verflüchtigt es sich als purpurrothes Gas, das sich zu purpurfarbenen Prismen condensirt.

Mit Kalilauge und Braunstein gekocht geht es in Anthranilsäure (Seite 441) über:



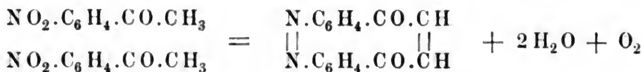
$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 6KOH + 2O_2 = 2C_6H_5(NH_2)CO_2K + 2CO_3K_2 + 2H_2O$$

Wird Indigoblau mit Aetzkali destillirt, so entsteht Anilin, Kaliumcarbonat und Wasserstoff:

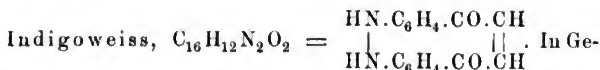


$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 8\,KOH + 2\,H_2O = 2\,C_6H_5.NH_2 + 4\,K_2CO_3 + 4\,H_2$$

Synthetisch hat man das Indigoblau aus dem oben beschriebenen syrupförmigen Methylnitrophenylketon (s. S. 465) erhalten, welches beim Erhitzen unter Bildung von Wasser zu einer harten Masse erstarrt. Erhitzt man letztere vorsichtig mit einem Gemische von Natronkalk und Zinkstaub, so sublimirt Indigoblau. Bildung und Constitution des Indigoblaues ergiebt sich daher folgendermaassen:



$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4.CO.CH_3 \\ NO_2.C_6H_4.CO.CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} N.C_6H_4.CO.CH \\ || \qquad\qquad || \\ N.C_6H_4.CO.CH \end{matrix} + 2\,H_2O + O_2$$

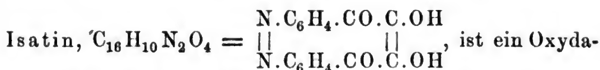


Indigoweiss, $C_{16}H_{12}N_2O_2 = \begin{matrix} HN.C_6H_4.CO.CH \\ | \qquad\qquad || \\ HN.C_6H_4.CO.CH \end{matrix}$. In Gegenwart von reducirenden Substanzen nimmt das Indigoblau als Azoverbindung Wasserstoff auf und verwandelt sich in Indigoweiss oder seine Hydrazoverbindung, das in Alkalien mit gelber Farbe löslich ist. Dasselbe ist in der bei Indigoblau erwähnten Lösung enthalten und kann daraus abgeschieden werden, wenn man sie bei Luftabschluss in luftfreie, verdünnte Salzsäure einfliessen lässt und den Niederschlag, nachdem er mit luftfreiem Wasser gewaschen ist, in einem Strome von Wasserstoff trocknet. Es ist ein weisses, krystallinisches Pulver, das namentlich im feuchten Zustande begierig Sauerstoff anzieht und zu Indigoblau oxydirt wird. Auf der Bildung dieser Verbindung beruht die Bereitung der Indigoküpe in der Färberei. In einem verschlossenen Gefässe mischt man 1 Theil Indigo, 2 Theile Eisenvitriol, 3 Theile gelöschten Kalk und 200 Theile Wasser und lässt einige Zeit stehen. Das zu färbende Zeug wird in diese Lösung eingetaucht und dann an die Luft gehängt, wobei es sich ächt blau färbt, indem das Indigoweiss zu Indigoblau oxydirt wird, welches sich in den Fasern des Gewebes niederschlägt.

Indigosulfosäuren. Indigo oder Indigoblau lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe auf; verdünnt man die Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein blauer

Niederschlag von Indigomonosulfosäure oder Sulfopurpursäure (Phönicinschwefelsäure), $C_{16}H_9N_2O_2.SO_3H$, aus. Diese Verbindung ist in säurehaltigem Wasser unlöslich; in reinem Wasser löst sie sich mit blauer Farbe. Ihre Salze sind purpurfarben und in Wasser mit blauer Farbe löslich. Das Filtrat von der Sulfopurpursäure enthält Indigodisulfosäure (Indigoschwefelsäure), $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$, welche man von dem Ueberschusse der Schwefelsäure dadurch trennt, dass man weisse Wolle in die Lösung bringt. Dieselbe färbt sich tiefblau; man wäscht sie mit Wasser aus und entzieht ihr die Sulfosäure durch eine Lösung von Ammoniumcarbonat, fällt aus der Lösung mit Bleizucker das Bleisalz, zerlegt dasselbe mit Schwefelwasserstoff; man erhält so eine farblose Lösung von Indigoweiss-Disulfosäure, die sich an der Luft oxydirt und blau wird. Verdunstet man sie, so bleibt die Indigodisulfosäure als blaue, amorphe Masse zurück. Ihre Salze sind amorph.

Das Kaliumsalz, $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3K)_2$, das im Handel den Namen Indigocarmin führt, wird durch Auflösen von Indigo in concentrirter Schwefelsäure und Neutralisiren der verdünnten Lösung mit Pottasche als blauer Niederschlag erhalten. Dasselbe ist in reinem Wasser löslich; Salze schlagen es daraus nieder.



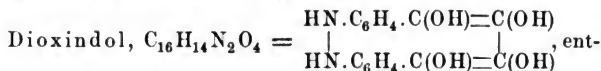
Isatin, $C_{16}H_{10}N_2O_4 = \begin{matrix} N.C_6H_4.CO.C.OH \\ || \qquad\qquad || \\ N.C_6H_4.CO.C.OH \end{matrix}$, ist ein Oxydationsproduct des Indigoblaues durch Chromsäure oder Salpetersäure. Um es darzustellen, erhitzt man Indigopulver mit Wasser zum Sieden und setzt dann so lange starke Salpetersäure hinzu, bis alles Blau verschwunden ist. Es krystallisirt aus kochendem Wasser in glänzenden, gelbrothen Prismen, löst sich in Wasser und Alkohol mit brauner, in Kalilauge mit violetter Farbe auf. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt unter theilweiser Verkohlung. Mit den sauern Sulfiten der Alkalimetalle bildet es krystallinische Verbindungen. Erhitzt man es mit Phosphortrichlorid und Phosphor in zugeschmolzenen Röhren auf 80°, so löst es sich mit grüner Farbe auf. Giesst man diese Flüssigkeit dann in viel Wasser und lässt an der Luft stehen, so setzt sich nach und nach Indigoblau ab, das durch die reducirende Wirkung des Phosphors entstanden ist. Salpetrige Säure führt es in Nitrosalicylsäure über. Mit Aetzkali erhitzt geht es unter Wasserstoffentwicklung in Anilin über und Kaliumcarbonat bleibt zurück. Leitet

man Chlor in die heisse wässerige Lösung, so bilden sich Dichlorisatin, $C_{16}H_8Cl_2N_2O_4$, das in orangerothen Prismen krystallisirt, und Tetrachlorisatin, $C_{16}H_6Cl_4N_2O_4$, welches morgenrothe Nadeln bildet. Gegen Brom verhält es sich ähnlich. Mit Aetzkali erhitzt geben diese Substitutionsproducte substituirte Aniline.

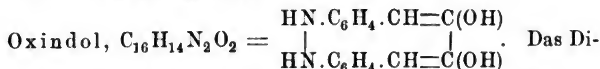
Isatinsulfosäure, $C_{16}H_8N_2O_4.(SO_3H)_2$, entsteht, wenn man die Indigodisulfosäure mit Chromsäure oxydirt. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser und schwierig krystallisirbar. Ihre Salze haben eine gelbrothe oder rothe Farbe. Das Baryumsalz, $C_{16}H_8N_2O_4.(SO_3)_2Ba$, krystallisirt in mennigrothen Schuppen.

Trioxindol, $C_{16}H_{14}N_2O_6$. Erhitzt man die violette Lösung des Isatins in Kalilauge zum Kochen, so färbt sie sich gelb und enthält die Kaliumverbindung des Trioxindols, das auch Isatinsäure genannt wird. Das durch Säuren aus der Kaliumverbindung abgeschiedene Trioxindol ist ein weisses, in Wasser lösliches Pulver, das beim Erwärmen in Wasser und Isatin zerfällt.

Isatyd, $C_{16}H_{12}N_2O_4$. Diese Verbindung, die zum Isatin in ähnlicher Beziehung steht, wie Indigoweiss zu Indigoblau, entsteht, wenn man Isatin mit Zink und Salzsäure oder mit Ammoniumsulfid behandelt. Es bildet feine, farblose Krystalle, die nicht in Wasser, und wenig in Alkohol löslich sind.



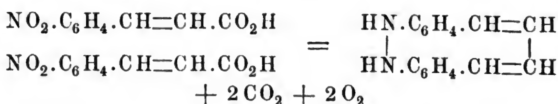
steht, wenn man Isatin in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam zusammenbringt. Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich die Natriumverbindung, $C_{16}H_{12}Na_2N_2O_4 + 4\,H_2O$, in silberglänzenden Krystallen ab. Das Dioxindol ist in Wasser und Alkohol löslich, krystallisirt in gelben Prismen, bildet Metallsalze, verbindet sich aber auch mit Säuren zu krystallisirten Verbindungen. Beim Erhitzen schmilzt es erst und zerfällt dann unter Bildung von Anilin. In wässeriger Lösung oxydirt es sich bei Luftzutritt zu Isatin. Mit Silberoxid erwärmt liefert es Benzaldehyd.



oxindol geht durch weitere Reduction mit Zinn und Salzsäure oder Natriumamalgam und Salzsäure in diese Verbindung

über. Es krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln, die bei 120⁰ schmelzen. Es ist unzersetzt flüchtig; seine wässerige Lösung oxydirt sich an der Luft zu Dioxindol und Isatin. Es bildet, wie das Dioxindol, Metallverbindungen und vereinigt sich ebenso mit Säuren.

Indol, $C_{16}H_{14}N_2 = \begin{matrix} HN.C_6H_4.CH{=}CH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ HN.C_6H_4.CH{=}CH \end{matrix}$. Diese Verbindung bildet sich, wenn man Oxindol mit Zinkstaub erhitzt und entsteht auch beim Zusammenschmelzen von Nitrozimmtsäure, $C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ C_2H_2.CO_2H \end{cases}$, mit Aetzkali und Eisenfeile:



$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4.CH{=}CH.CO_2H \\ NO_2.C_6H_4.CH{=}CH.CO_2H \end{matrix} = \begin{matrix} HN.C_6H_4.CH{=}CH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ HN.C_6H_4.CH{=}CH \end{matrix} + 2CO_2 + 2O_2$$

Das Indol krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, farblosen Blättern, welche bei 52⁰ schmelzen; mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig, kann aber für sich nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Es besitzt einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch und ist eine schwache Base. Charakteristisch für diesen Körper ist, dass er durch verschiedene Reactionen roth gefärbte Körper giebt. Versetzt man die wässerige Lösung mit stark verdünnter rauchender Salpetersäure, so bildet sich ein rother, krystallinischer Niederschlag, der mit Wasser gekocht wieder Indol liefert. Leitet man salpetrige Säure in die alkoholische Lösung, so entstehen lange, rothe Nadeln einer anderen Verbindung. Die mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung des Indols färbt einen Fichtenspan kirschroth, welche Farbe nach kurzer Zeit in Braunroth übergeht.

Naphtalingruppe.

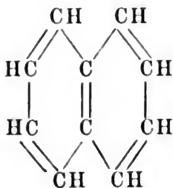
Naphtalin, $C_{10}H_8$. Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich bei der trocknen Destillation vieler Kohlenstoffverbindungen und tritt namentlich dann in grosser Menge auf, wenn die Destillationsproducte zum Glühen erhitzt werden. Es findet sich daher im Steinkohlentheer und im Holztheer in reichlicher

Menge. Selbst Körper, die verhältnissmässig reich an Wasserstoff sind, wie Weingeist, Essigsäure u. s. w., liefern Naphtalin, wenn man ihre Dämpfe durch rothglühende Röhren leitet. In der Natur hat man es bis jetzt nur in dem Steinöle von Burmah gefunden.

Zur Gewinnung des Naphtalins unterwirft man die höher siedenden Theile des Theeröls der fractionirten Destillation und sammelt das zwischen 180⁰ bis 220⁰ siedende für sich auf und kühlt dasselbe gut ab, wobei sich der Kohlenwasserstoff in Krystallen abscheidet. Das rohe Naphtalin wird durch Pressen vom anhängenden Oele befreit und durch Krystallisiren aus Weingeist oder durch Sublimation gereinigt.

Das Naphtalin krystallisirt in grossen, farblosen, glänzenden Blättern; es schmilzt bei 80⁰ und siedet bei 218⁰, sublimirt aber schon bei niederer Temperatur; es riecht eigenthümlich und besitzt einen brennenden Geschmack. Mischt man heisse weingeistige Lösungen von Naphtalin und Pikrinsäure, so scheiden sich beim Erkalten goldgelbe, sternförmig vereinigte Nadeln ab, die die Zusammensetzung $C_{10}H_8$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ haben und aus Weingeist und Benzol ohne Zersetzung umkrystallisirt werden können; Ammoniak aber entzieht die Pikrinsäure vollständig und lässt reines Naphtalin zurück. Verdünnte Salpetersäure oxydirt es zu Phtalsäure.

In seinem chemischen Verhalten zeigt das Naphtalin die grösste Aehnlichkeit mit Benzol, und seine Constitution lässt sich am besten durch folgende Lagerung der Atome verdeutlichen:



das heisst, das Naphtalin besteht aus zwei Benzolgruppen, die zwei Kohlenstoffatome gemeinschaftlich besitzen. Wird eine dieser Gruppen durch Oxydation zerstört, so bleiben die zwei Kohlenstoffatome, die mit der anderen in Verbindung stehen, als Carboxyl zurück und es entsteht Phtalsäure. Man kann nun diese Säure auf zweierlei Art aus Naphtalin erhalten, indem man nämlich einmal den einen und dann den anderen

Benzolkern zerstört. Dieser Versuch lässt sich natürlich mit Naphtalin selbst nicht anstellen, da man kein Mittel hat, die zwei Gruppen von einander zu unterscheiden; man muss zuerst in der einen Gruppe Wasserstoff durch andere Elemente ersetzen und dann durch geeignete Versuche es möglich machen, zu unterscheiden, welcher von den zwei Kernen zerstört wird. Es ist dies auf folgende Weise bewiesen worden. Bichlornaphtochinon, $C_{10}H_4Cl_2(\overset{II}{O}_2)$, geht durch Oxydation in Phtalsäure über. Die beiden Chloratome und Sauerstoffatome sind daher mit den vier Kohlenstoffatomen verbunden, welche oxydirt werden, und dem Bichlornaphtochinon kommt daher die Formel $C_6H_4.C_4Cl_2(\overset{II}{O}_2)$ zu. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf diese Verbindung wird die Gruppe $\overset{II}{O}_2$ durch zwei Atome Chlor ersetzt und zugleich ein Atom Wasserstoff durch Chlor substituirt; man erhält so das Pentachlornaphtalin, $C_6H_3Cl.C_4Cl_4$. Werden bei dessen Oxydation dieselben Kohlenstoffatome angegriffen, wie im Bichlornaphtochinon, so müsste Monochlorphtalsäure entstehen; statt derselben erhält man aber Tetrachlorphtalsäure und folglich wird bei dieser Reaction der andere Benzolkern zerstört. Hiermit ist bewiesen, dass im Naphtalin zwei Benzolkerne in der Art, wie oben angegeben, mit einander verbunden sind; durch nachstehende Formeln wird dies noch deutlicher werden:

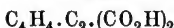
Naphtalin



Bichlornaphtochinon



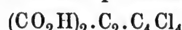
Phtalsäure



Pentachlornaphtalin



Tetrachlorphtalsäure



Wie das Benzol, so giebt das Naphtalin ausser Substitutionsproducten auch Additionsproducte, und zwar bilden sich letztere verhältnissmässig leichter bei dem letzteren.

Naphtalinwasserstoff, $C_{10}H_{10}$. Naphtalin verbindet sich mit Kalium beim Erwärmen zu einer schwarzen Masse, die sich mit Wasser in Naphtalinwasserstoff und Aetzkali umsetzt. Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht auch, wenn Naph-

talin mit rauchender Jodwasserstoffsäure erhitzt wird. Es ist ein farbloses Oel, das bei 205° siedet und durchdringend riecht.

Chloride des Naphtalins.

Naphtalindichlorid, $C_{10}H_8Cl_2$. Leitet man Chlor über Naphtalin, so erhitzt sich dasselbe und schmilzt, wobei das Gas vollständig absorbirt wird und zuerst diese Verbindung entsteht, welche ein blassgelbes Oel ist, schwerer als Wasser und bei wiederholter Destillation, sowie bei Einwirkung von weingeistiger Kalilauge unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in Monochlornaphtalin übergeht.

Naphtalintetrachlorid, $C_{10}H_8Cl_4$, entsteht bei weiterer Einwirkung von Chlor und bildet durchsichtige, rhombische Tafeln, die bei 182° schmelzen und in Weingeist und Aether schwer löslich sind. Nebenbei bildet sich noch eine damit isomere Verbindung, die in kleinen Blättchen krystallisirt und in obigen Lösungsmitteln leicht löslich ist.

Substitutionsproducte.

Monochlornaphtalin, $C_{10}H_7Cl$, erhält man durch Kochen des Bichlorides mit weingeistiger Kalilösung als farbloses, bei 252° siedendes Oel.

α-Dichlornaphtalin, $C_{10}H_6Cl_2$, bildet sich durch dieselbe Reaction aus dem Tetrachlorid und bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 36° und siedet bei 280°.

Dasselbe bildet sich auch als Nebenproduct bei der Darstellung von Naphtalintetrachlorid neben β-Dichlornaphtalin, das in grossen, glänzenden Prismen krystallisirt, bei 68° schmilzt und ebenfalls gegen 180° siedet.

Die Chlornaphtaline können sich wieder mit Chlor vereinigen und ferner liefern die Chloride des Naphtalins bei weiterer Behandlung mit Chlor Substitutionsproducte. Alle so erhaltenen Verbindungen geben mit Kali behandelt höher gechlorte Naphtaline, von denen man von den meisten ver-

schiedene isomere Modificationen kennt, die alle farblose, krystallinische Körper sind. Als Endproduct dieser Reaction erhält man

Perchlornaphtalin, $C_{10}Cl_8$, das glänzende, farblose, rhombische Krystalle bildet, die bei 135° schmelzen; es siedet bei 403° ohne Zersetzung.

Monobromnaphtalin, $C_{10}H_7Br$. Brom verbindet sich nicht mit Naphtalin, sondern wirkt substituirend; das Bromnaphtalin ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 277° siedet.

Dibromnaphtalin, $C_{10}H_6Br_2$, krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln, die bei 81° schmelzen. Tri-, Tetra- und Pentabromnaphtalin sind ebenfalls farblose, krystallinische Körper.

Monojodnaphtalin, $C_{10}H_7J$, ist durch Einwirkung von Jod auf Quecksilberdinaphtyl erhalten worden; es ist ein dickes, farbloses, über 300° siedendes Oel.

Nitronaphtalin, $C_{10}H_7(NO_2)$, bildet sich, wenn man Naphtalin mit concentrirter Salpetersäure erwärmt. Es krystallisirt aus Weingeist in hellgelben Säulen, die bei 43° schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen sublimiren.

Dinitronaphtalin, $C_{10}H_6(NO_2)_2$. Zu dessen Darstellung kocht man Naphtalin so lange mit concentrirter Salpetersäure, bis alles als Oel obenaufschwimmende Nitronaphtalin verschwunden ist, wobei 2 isomere Verbindungen entstehen. Das α-Dinitronaphtalin krystallisirt in farblosen Säulen, schmilzt bei 214° und ist sublimirbar.

β-Dinitronaphtalin bildet glänzende, gelbe, rhombische Tafeln, die bei 170° schmelzen und, wie sein Isomeres, bei stärkerem Erhitzen unter Verkohlung verpuffen. Setzt man das Kochen mit Salpetersäure mehrere Tage fort, so entsteht Trinitronaphtalin, $C_{10}H_5(NO_2)_3$, kleine monokline Prismen mit dem Schmelzpunkt 214°. Erhitzt man diese Verbindung mit concentrirter Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, so erhält man Tetranitronaphtalin in feinen Nadeln, die bei 200° schmelzen.

Amidonaphtalin, Naphtylamin, $C_{10}H_7NH_2$. Diese Base entsteht aus dem Nitronaphtalin in derselben Weise, wie das Anilin aus Nitrobenzol. Es krystallisirt in farblosen Na-

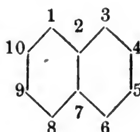
deln und riecht eigenthümlich unangenehm. In Wasser ist es kaum löslich; leicht in Alkohol. Es schmilzt bei 50°, siedet bei 300° und sublimirt schon bei niederer Temperatur. Mit Säuren verbindet es sich zu Salzen, welche schön krystallisiren und in Wasser löslich sind. Oxydirende Körper erzeugen in diesen Lösungen einen blauen Niederschlag, der sich bald in ein purpurrothes Pulver von Oxynaphtalin, $C_{10}H_7ONH_2$, verwandelt.

Diamidonaphtalin, Naphtidin, $C_{10}H_6(NH_2)_2$, bildet sich durch Einwirkung reducirender Körper auf die Binitroverbindung und krystallisirt in glänzenden Prismen, welche bei 175° schmelzen. Es ist eine zweisäurige Base, welche mit Salzsäure und Schwefelsäure schwer lösliche Salze bildet. Eine damit isomere Base erhält man aus der anderen Modification des Binitronaphtalins.

Amidoazonaphtalin oder Azodinaphtyldiamin, $N_2\begin{cases}C_{10}H_7\\C_{10}H_6NH_2\end{cases}$, entsteht, wenn man salzsaures Amidonaphtalin mit einer Lösung von Kaliumnitrit zusammenbringt.

Es krystallisirt in orangerothen Nadeln, die einen grünen Metallreflex zeigen und sich leicht in Weingeist, aber nicht in Wasser lösen. Es verbindet sich mit Säuren zu tief violett gefärbten Salzen, die aber unbeständig sind und schon durch Wasser zerlegt werden. Es färbt Seide schön orange; taucht man dieselbe in eine starke Säure, so färbt sie sich violett, nimmt aber beim Auswaschen mit Wasser wieder die ursprüngliche Färbung an. Durch Erhitzen mit Amidonaphtalin geht es unter Entweichen von Ammoniak in eine Base, $C_{30}H_{21}N_3$, über, deren Salze als schön rother Farbstoff in der Färberei verwendet werden und im Handel unter dem Namen Naphtalinroth oder Magdalaroth vorkommen.

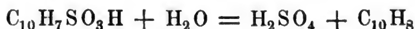
Naphtalinsulfosäure, $C_{10}H_7SO_3H$. Naphtalin löst sich in warmer concentrirter Schwefelsäure auf; hierbei entstehen zwei isomere Sulfosäuren. Das Naphtalin unterscheidet sich also vom Benzol dadurch, dass es zwei isomere Monosubstitutionsproducte giebt und die oben gegebene Constitution dieses Kohlenwasserstoffes zeigt, dass auch wirklich zwei solcher entstehen können:



Stellt man das Naphtalin durch zwei Secksecke dar und bezeichnet die Kohlenstoffatome mit Zahlen, so sieht man, dass ein jedes der Atome 1,3,6,8 je mit einem Kohlenstoffatom in Verbindung steht, in welchem alle Verbindungseinheiten durch Kohlenstoff gesättigt sind; wird daher an einem dieser 4 Atome Wasserstoff ersetzt, so bilden sich Verbindungen, die ein anderes Verhalten zeigen, als die, welche durch Substitution an einem der anderen 4 Kohlenstoffatome entstehen.

Um die beiden Sulfosäuren zu trennen, verdünnt man die Lösung mit Wasser, erhitzt zum Sieden und neutralisirt mit Bleicarbonat. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten das β-Bleisalz in dicken Schuppen ab. Aus der Mutterlauge erhält man durch Eindampfen das leichter lösliche α-Bleisalz, das in grossen Blättern krystallisirt. Beide Salze werden durch Umkrystallisiren gereinigt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

α-Naphtalinsulfosäure scheidet sich beim Verdampfen ihrer Lösung als krystallinische, zerfliessliche Masse aus. Ihre Salze sind alle in Wasser leicht löslich. Erhitzt man die Säure mit verdünnter Salzsäure auf 200°, so spaltet sie sich in Schwefelsäure und Naphtalin:



$$C_{10}H_7SO_3H + H_2O = H_2SO_4 + C_{10}H_8$$

β-Naphtalinsulfosäure bildet eine blättrig krystallinische Masse, die sich wie Talk anfühlt, und an der Luft nicht zerfliesst. Von verdünnter Salzsäure wird sie bei 200° fast kaum angegriffen. Ihre Salze sind weniger löslich als die der α-Säure und in der Hitze beständiger, wie die Säure selbst.

Naphtol, $C_{10}H_7OH$. Diese Verbindung existirt ebenfalls in zwei isomeren Modificationen, die sich von den beiden Sulfosäuren ableiten und die man durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Bleisalze mit Aetzkali darstellt.

α-Naphtol scheidet sich aus der in Wasser gelösten Schmelze beim Zusatz von Salzsäure in kleinen Nadeln ab; aus Wasser umkrystallisirt bildet es weisse, seideglänzende Nadeln des monoklinen Systems, die schwach nach Phenol

riechen und brennend schmecken. Sein Staub reizt stark zum Niesen. Es schmilzt bei 290°, siedet bei 280°, sublimirt schon bei gelindem Erwärmen und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Seine wässerige Lösung wird durch oxydirende Körper wie Chlorkalk und Eisenchlorid erst violett gefärbt und dann scheiden sich ebenso gefärbte Flocken aus.

Wie die anderen Phenole, so liefert auch das α-Naphtol mit verschiedenen mehrbasischen Säuren erhitzt, neben farblosen, indifferenten Körpern, auch eigenthümliche Farbstoffe.

β-Naphtol bildet kleine, weisse, glänzende, rhombische Blättchen, ist fast geruchlos, schmeckt brennend und sein Staub reizt zum Niesen. In siedendem Wasser ist es schwer löslich, leicht in Weingeist. Es schmilzt bei 122°, siedet bei 290° und ist leicht sublimirbar. Weder Chlorkalk noch Eisenchlorid erzeugen in seiner Lösung violette Färbungen.

Beide Naphtole geben, wie das Phenol, Metallverbindungen.

α-Naphtoläthyläther, $C_{10}H_7O.C_2H_5$, entsteht, wenn man zu einer alkoholischen Naphtollösung Aetzkali und Aethyljodid setzt. Es ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei 280° siedet.

β-Naphtoläthyläther bildet eine farblose, krystallinische Masse, die bei 33° schmilzt und sehr angenehm nach Ananas riecht.

α-Nitronaphtol, $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}\right.$, hat man bis jetzt nur durch anhaltende Einwirkung von Aetzkali und Kalk bei Gegenwart von Wasser und Luft auf Nitronaphtalin erhalten. Es bildet gelbe, prismatische Krystalle und schmilzt bei 152°. Seine gelb gefärbten Salze krystallisiren gut.

α-Binitronaphtol, $C_{10}H_4(NO_2)_2(OH)_2$, wird im Grossen dargestellt und findet unter dem Namen Naphtalingelb in der Färberei Verwendung. Man erhält diesen Körper, indem man zu einer verdünnten, überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung von Naphthylamin Kaliumnitritlösung zusetzt, wodurch Diazoamidonaphtalin entsteht, fügt dann Salpetersäure hinzu und erhitzt zum Sieden. Es ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus Alkohol in citronengelben Nadeln. Es ist eine kräftige Säure, die Carbonate zersetzt und bildet orange- oder mennigroth gefärbte Salze. Im Handel findet sich der Farbstoff als Natrium- oder Calciumsalz.

β-Binitronaphtol. Salpetersäure allein wirkt nicht nitrirend auf β-Naphtol; löst man dasselbe aber in Weingeist und erwärmt es mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade, so entsteht das Binitro-β-Naphtol, welches in glänzenden hellgelben, in Alkohol und Chloroform löslichen Nadeln krystallisirt, bei 195⁰ schmilzt und gelb- oder rothgefärbte Salze bildet.

Dioxynaphtalin oder Naphtobioxyl, $C_{10}H_6(OH)_2$, erhält man, wenn man die Naphtalindisulfosäure, welche durch längere Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtalin entsteht, mit Aetzkali schmilzt. Dieses zweiwerthige Phenol bildet weisse Nadeln, die wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich sind und beim Erhitzen sublimiren; seine Lösungen fluoresciren mit blaugrüner Farbe.

Naphtochinone. Durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat auf Binitronaphtol erhält man Bichlornaphtochinon, $C_{10}H_4Cl_2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$, das aus heisser, weingeistiger Lösung in gelben Nadeln krystallisirt und in heisser Natronlauge sich mit carmoisinrother Farbe löst, wobei Chloroxynaphtalinsäure entsteht. Behandelt man es mit wässeriger Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphor, so entsteht Bichlornaphtobioxyl, $C_{10}H_4Cl_2(OH)_2$, farblose Säulen, die durch Oxydationsmittel wieder in das gechlorte Chinon übergehen.

Behandelt man Chlornaphtalinbichlorid, $C_{10}H_7Cl_3$, mit Salpetersäure, so entsteht Chloroxynaphtalinsäure, $C_{10}H_4Cl.OH\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$, die auch, wie schon erwähnt, durch Einwirkung von Alkalien auf Bichlornaphtochinon entsteht; sie bildet gelbe Krystalle, die über 200⁰ schmelzen, und giebt mit Metallen Salze, die gelb oder kirschroth gefärbt sind. Erhitzt man sie mit Phosphorpentachlorid, so entsteht Pentachlornaphtalin, $C_{10}H_3Cl_5$.

Bioxynaphtochinon, Naphtazarin, $C_{10}H_6O_2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$. Trägt man Binitronaphtalin zusammen mit granulirtem Zink in kleinen Portionen in auf 200⁰ erhitzte concentrirte Schwefelsäure ein, verdünnt dann mit Wasser und erhitzt zum Kochen, so scheidet sich diese Verbindung als rothe Gallerte aus. Der trockne Farbstoff sublimirt in langen Nadeln, die lebhaft

grünen Metallglanz zeigen und sich schwierig in Wasser, leichter in Weingeist mit rother Farbe lösen. Es löst sich in Ammoniak mit himmelblauer Farbe; durch Baryt und Kalkwasser werden seine Lösungen violettblau, durch Alaun carmoisinroth, von Bleiessig blau und Eisensalzen schwarz gefällt.

Naphtylpurpursäure, $C_{11}H_7N_3O_4$. Das Kaliumsalz dieser Säure entsteht durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf eine weingeistige Lösung von α-Binitronaphtol; die freie Säure ist ebenso wenig bekannt, wie die entsprechend entstehende Isopurpursäure; ihre Salze gleichen denen der letzteren, krystallisiren aber viel weniger gut. Schmilzt man sie mit Aetzkali zusammen, so entstehen Hemimellithsäure und deren Zersetzungsproducte, Phtalsäure und Benzoësäure.

Indophan, $C_{22}H_{10}N_4O_4$, entsteht neben Naphtylpurpursäure, wenn man Binitronaphtol in Ammoniak löst und dazu eine heisse gesättigte Lösung von Kaliumcyanid bringt. Es bildet sich ein violetter Niederschlag mit prächtig grünem Metallglanze, der zur Reinigung mit verdünnter Salzäure gewaschen wird. Das Indophan ist nur in Eisessig und Schwefelsäure löslich. Erhitzt man es mit Kalilauge, so bildet sich die Kaliumverbindung, $C_{22}H_9KN_4O_4$, ein blaues Pulver mit kupferrothem Metallglanz.

Quecksilbernaphtyl, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\right\} Hg$, bildet sich, wenn man eine Lösung von Bromnaphtalin in Benzol mit Natriumamalgam kocht. Es krystallisirt in farblosen Säulen, die in Alkohol schwer löslich sind und bei 243° schmelzen. Mit Salzsäure erhitzt liefert es Naphtalin, Chlornaphtalin und Quecksilberchlorid.

Dinaphtyl, $C_{20}H_{14}$. Dieser Kohlenwasserstoff entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Bromnaphtalin, sowie auch neben Phtalsäure, wenn man Naphtalin mit Braunstein und Schwefelsäure oxydirt. Es krystallisirt in perlglänzenden Blättchen, die bei 154° schmelzen. Durch Oxydation geht es in Phtalsäure über.

Isodinaphtyl. Diese mit der vorigen isomere Verbindung bildet sich unter Entweichen von reinem Wasserstoff, wenn man Naphtalindampf wiederholt durch glühende Röhren leitet. Es krystallisirt in glänzenden Tafeln, schmilzt bei 200° und siedet über 360°.

Methylnaphtalin, $C_{10}H_7.CH_3$, bildet sich nur schwierig durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Bromnaphtalin und Methyljodid. Es ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit, die bei 232⁰ siedet und noch nicht bei — 18⁰ erstarrt. Die Brom- und Nitrosubstitutionsproducte bilden dickflüssige oder halbfeste gummiartige Massen, die noch nicht rein erhalten werden konnten. Diesem Kohlenwasserstoff sehr ähnlich ist das Aethylnaphtalin, das auf analoge Weise mit Aethylbromid erhalten wird und eine farblose, bei 252⁰ siedende Flüssigkeit darstellt.

Menaphtylamin, $C_{10}H_7.CH_2.NH_2$. Die kräftige Base entsteht, wenn man Menaphtothiamid, $C_{10}H_7.CS.NH_2$, das durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf α-Cyannaphtalin entsteht, in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure zusammenbringt:



$$C_{10}H_7.CS.NH_2 + 2H_2 = C_{10}H_7.CH_2.NH_2 + SH_2$$

Das Menaphtylamin ist eine äusserst ätzende Flüssigkeit, die bei 290⁰ siedet und mit grosser Begierde das Kohlendioxid der Luft an sich zieht. Mit Säuren bildet es Salze, die alle sehr schön krystallisiren.

Cyannaphtalin, $C_{10}H_7CN$. Diese Verbindung existirt in zwei isomeren Modificationen, welche durch Destillation von Kaliumcyanid mit den Kaliumsalzen der isomeren Sulfosäuren entstehen. α-Cyannaphtalin erhält man auch, wenn man das Oxalat des Amidonaphtalins der Destillation unterwirft, welches sich zum grössten Theil in Wasser, Kohlendioxid und Naphtylformamid, $C_{10}H_7N\left\{\begin{matrix}COH\\H\end{matrix}\right.$, zersetzt; concentrirte Salzsäure entzieht der letzteren Verbindung Wasser, wobei α-Cyannaphtalin entsteht, welches aus Petroleumäther in atlasglänzenden breiten Nadeln krystallisirt; es schmilzt bei 37·5⁰ und siedet bei 298⁰.

Das β-Cyannaphtalin krystallisirt in farblosen Schuppen, schmilzt bei 66·5⁰ und siedet bei 305⁰.

Monaphtoxylsäure, Naphtonsäure, $C_{10}H_7.CO.OH$. Die isomeren Cyannaphtaline sind Nitrile zweier isomeren Säuren, die man daraus durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung erhält.

Die α-Naphtonsäure ist selbst in kochendem Wasser schwer, reichlich in heissem Alkohol löslich und krystallisirt

in farblosen Nadeln, die bei 160° schmelzen; ihre Salze sind löslicher, als die der β-Säure, welche letztere ebenfalls in farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 182° schmelzen. Mit Aetzbaryt erhitzt zerfallen beide Säuren in Naphtalin und Kohlendioxid. Ein Gemisch derselben wird im Grossen dargestellt und findet statt der Benzoësäure Verwendung in der Fabrikation der Anilinfarben.

Carbonaphtolsäuren, $C_{10}H_6\begin{cases}CO.OH\\OH\end{cases}$. Diese der Salicylsäure entsprechende Verbindungen bilden sich durch Einwirkung von Natrium und Kohlendioxid auf die Naphtole.

Die α-Säure bildet sternförmig gruppirte, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 186° schmelzen. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid rein blau gefärbt.

Die β-Säure, welche sich viel schwieriger bildet, ist der vorigen Verbindung sehr ähnlich; durch Eisenchlorid wird sie tintenartig violett gefärbt.

Bicarbonnaphtalinsäuren, $C_{10}H_6\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$. Durch Destillation der verschiedenen Bromsulfosäuren und der Bisulfosäuren des Naphtalins mit Kaliumcyanid entstehen verschiedene Modificationen von Dicyannaphtalin, aus dem man durch Kochen mit alkalischer Kalilösung die verschiedenen Bicarbonsäuren erhält. Genauer untersucht ist die aus Bromnaphtalinsulfosäure erhaltene, dieselbe bildet mikroskopische in Wasser fast unlösliche Nädelchen, die bei 240° schmelzen.

Anthracengruppe.

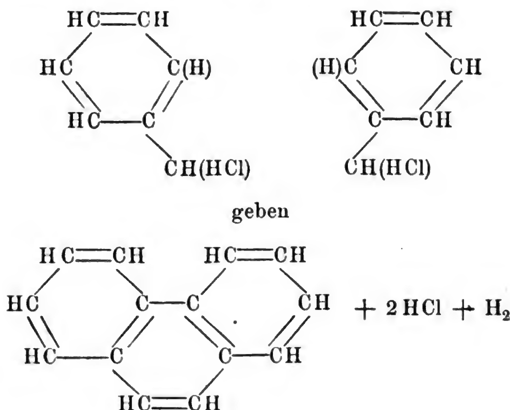
Anthracen, $C_{14}H_{10}$. Dieser Kohlenwasserstoff findet sich in den höher als Naphtalin siedenden Theilen des Steinkohlentheers und wird daraus durch wiederholte Destillation, Auspressen, um anhängendes Oel zu entfernen, Umkrystallisation aus Benzol oder Steinöl und schliessliche Sublimation rein erhalten. Es krystallisirt in kleinen, monoklinen Tafeln, und wenn vollkommen rein und farblos, zeigt es schön blaue Fluorescenz. Es ist in Alkohol wenig löslich, leichter in Benzol; es schmilzt bei 213° und destillirt etwas höher als 360°. Mit Picrinsäure verbindet es sich zu schön rothen Nadeln.

Synthetisch erhält man Anthracen neben Dibenzyl, wenn man Benzylchlorid mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren erhitzt:



$$4\,C_7H_7Cl = C_{14}H_{14} + C_{14}H_{10} + 4\,ClH$$

Diese Bildungsweise, sowie das ganze chemische Verhalten des Anthracens zeigen, dass es sich vom Naphtalin auf dieselbe Weise ableitet, wie das letztere vom Benzol, und seine Synthese aus Benzylchlorid geht wie folgt vor sich:



Setzt man eine kalt gesättigte Lösung von Anthracen in Benzol dem Sonnenlichte aus, so scheiden sich bald Tafeln von Paranthracen aus, welches in Benzol sehr schwer löslich ist, weder von Salpetersäure noch von Brom angegriffen wird; bei 244° schmilzt es und verwandelt sich wieder in Anthracen.

Dihydroanthracen, $C_{14}H_{12}$, entsteht, wenn Natriumamalgam auf Anthracen in weingeistiger Lösung einwirkt. Es krystallisirt in monoklinen Tafeln, ist in Weingeist leicht löslich, riecht eigenthümlich, schmilzt bei 106°, siedet bei 305° und sublimirt schon bei viel niederer Temperatur in glänzenden Nadeln. Bei dunkler Rothgluth zerfällt es in Anthracen und Wasserstoff.

Hexahydroanthracen, $C_{14}H_{16}$. Wird Anthracen oder besser das Dihydroanthracen mit amorphem Phosphor und rauchender Jodwasserstoffsäure auf 200° erhitzt, so entsteht Hexahydroanthracen, welches sehr leicht in Alkohol löslich ist

und in farblosen Blättchen krystallisirt. Es schmilzt bei 63°, siedet bei 290° und zerfällt durch eine glühende Röhre geleitet in Wasserstoff und Anthracen.

Chlorderivate des Anthracens. Leitet man einen langsamen Chlorstrom über Anthracen, so entsteht Anthracendichlorid, $C_{14}H_{10}Cl_2$, das aus Alkohol in farblosen, langen Nadeln krystallisirt und durch alkoholische Kalilösung in Chlorwasserstoff und Monochloranthracen, $C_{14}H_9Cl$, gespalten wird; diese Verbindung, die in kleinen harten Schuppen krystallisirt, bildet sich auch neben der vorigen Verbindung, wenn Chlor über Anthracen geleitet wird. Bei längerer Einwirkung von Chlor, namentlich leicht beim Erwärmen, erhält man Bichloranthracen, $C_{14}H_8Cl_2$, das leicht in Benzol, wenig in Alkohol löslich ist und in gelben Blättchen krystallisirt. Seine Lösungen besitzen eine prachtvolle, blaue Fluorescenz.

Tetrachloranthracen entsteht, wenn man Chlor über auf 180° erhitztes Anthracen leitet; es ist schwierig in Alkohol löslich; aus heissem Benzol krystallisirt es in gelben Nadeln.

Bromderivate des Anthracens. Lässt man Brom auf in Kohlendisulfid gelöstes Anthracen einwirken, so entsteht als einziges Product Bibromanthracen, das aus leichtem Steinkohlentheeröl in goldgelben Nadeln krystallisirt und sublimirbar ist. Bringt man es in eine Atmosphäre von Bromdampf, so entsteht Dibromanthracentetrabromid, $C_{14}H_8Br_2.Br_4$, das aus heissem Benzol in harten, farblosen Nadeln krystallisirt und sich beim Erhitzen zersetzt, wobei Brom und Bromwasserstoff entweichen und Tribromanthracen, $C_{14}H_7Br_3$, zurückbleibt. Mit weingeistigem Kali erwärmt wird das Tetrabromid in Bromwasserstoff und Tetrabromanthracen, $C_{14}H_6Br_4$, zerlegt, welches wie auch die Tribromverbindung dem Bibromanthracen sehr ähnlich ist.

Nitroderivate des Anthracens sind noch kaum untersucht. Salpetersäure, verdünnte wie concentrirte, bildet fast nur Anthrachinon, löst man aber Anthracen in Weingeist auf und setzt dann gewöhnliche Salpetersäure hinzu, so bilden sich Monitroanthracen, $C_{14}H_9NO_2$, das schwierig in Alkohol löslich ist und beim Erhitzen in langen rothen Nadeln sublimirt und das in Alkohol leichter lösliche farblose Dinitroanthracen, $C_{14}H_8(NO_2)_2$.

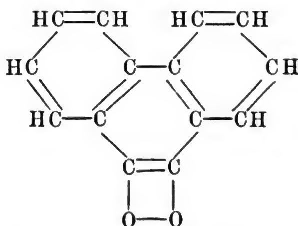
Anthracenmonosulfosäure, $C_{14}H_9SO_3H$, entsteht beim Erhitzen von Anthracen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100°; erhitzt man die Lösung dann auf 150°, so entsteht die Disulfosäure, $C_{14}H_8(SO_3H)_2$.

Anthrachinon, Oxanthracen, $C_{14}H_8\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$, bildet sich, wenn man Anthracen mit Salpetersäure oder mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure oxydirt. Aus heisser Salpetersäure krystallisirt es in feinen gelblichen Nadeln; es schmilzt bei 273° und sublimirt bei höherer Temperatur in grossen gelben Nadeln oder Prismen. Es ist eine sehr beständige Verbindung, welche der Einwirkung von Oxydationsmitteln mit grosser Energie widersteht. Von schwefliger Säure wird es nicht verändert; mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 150° erhitzt, wird es zu Anthracen oder dessen Hydroverbindungen reducirt. Auch beim Erhitzen mit Zinkstaub verwandelt es sich in Anthracen. Schmilzt man es mit Aetzkali, so entsteht Benzoësäure:



$$C_{14}H_8O_2 + 2KOH = 2C_7H_5KO_2$$

Diese Reaction zeigt, dass es folgende Constitution hat:



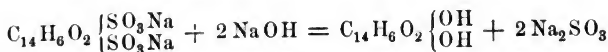
Binitroanthrachinon, $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$, bildet sich neben Anthrachinon, wenn Anthracen mit verdünnter Salpetersäure erwärmt wird; es bildet gelbe Nadeln und vereinigt sich mit Anthracen, wenn man beide zusammen in Benzol auflöst zu einer Verbindung, die in schön violetten Tafeln krystallisirt.

Bibromanthrachinon, $C_{14}H_6Br_2O_2$, entsteht sowohl durch Einwirkung von Brom auf Anthrachinon, als auch wenn man Tetrabromanthracen mit Kalidichromat und Salpetersäure oxydirt. Es krystallisirt in hellgelben Nadeln, die ohne Zersetzung destilliren.

Anthrachinondisulfosäure, $C_{14}H_6O_2\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\end{cases}$. Die Säure entsteht leicht beim Erhitzen von Anthrachinon mit concentrirter Schwefelsäure auf 260°. Sie bildet farblose Krystalle und ist leicht in Wasser löslich.

Alizarin oder Dihydroxylanthrachinon, $C_{14}H_6\begin{cases}(OH)_2\\ \|\\ O_2\end{cases}$. Die wichtige Verbindung ist der Farbstoff der Krappwurzel und ist darin als Glycosid, das Ruberythrinsäure (s. dasselbe) genannt wird, enthalten. Diese Säure zerfällt mit Alkalien oder Säuren gekocht unter Aufnahme von Wasser in Zucker und Alizarin; dieselbe Zersetzung bewirkt ein in der Krappwurzel enthaltenes Ferment und im alten gemahlenen Krapp, der einige Jahre an der Luft gelegen, ist daher freies Alizarin enthalten und kann daraus Aether oder Steinöl ausgezogen werden.

Künstlich erhält man Alizarin, indem Dibromanthrachinon oder Anthrachinondisulfosäure mit Aetznatron und etwas Wasser zusammenschmilzt bis die Masse eine dunkelviolettblaue Farbe angenommen hat, dann in Wasser löst und mit Schwefelsäure oder Salzsäure übersättigt, wobei das Alizarin in gelbrothen Flocken ausfällt:



$$C_{14}H_6O_2\begin{cases}SO_3Na\\SO_3Na\end{cases} + 2\,NaOH = C_{14}H_6O_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2\,Na_2SO_3$$

Das Alizarin krystallisirt aus Weingeist in dunkelgelben Nadeln mit 3 Molecülen Krystallwasser, welches bei 100° entweicht. Bei höherer Temperatur sublimirt es in schön orangerothen Nadeln. In Wasser ist es nur wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether.

Als Phenol bildet das Alizarin Metallverbindungen und löst sich in Alkalien mit tief violetter Farbe auf; Calcium- und Baryumsalze erzeugen in dieser Lösung blaue Niederschläge. Von Alaun- und Zinnsalzen wird sie roth gefällt (Krapplacke) und von Ferridsalzen violettschwarz.

Auf dieser Eigenschaft, unlösliche gefärbte Metallverbindungen zu erzeugen, beruht die Anwendung des Krapps zur Färberei und Kattundruckerei.

Beim Kattundruck wird das verlangte Muster zuerst als Beize auf das Zeug gedruckt; zu Roth dient eine mit Gummi oder Stärkekleister verdickte Lösung von Aluminiumacetat; für Violett bis Schwarz dient Eisenacetat (holzessigsaures Eisen)

und ein Gemisch beider Salze erzeugt braune Farbentöne. Sodann hängt man das Zeug in einem warmen, luftigen Raume auf, wobei Essigsäure entweicht und die Oxide in der Zeugfaser niedergeschlagen werden.

Zum Ausfärben bringt man das so präparirte Zeug in das Färbebad, zu dem man gemahlene Krappwurzel nimmt, welche einige Jahre an der Luft gelegen hat und die durch langsame Gährung freigewordenes Alizarin enthält und die man mit Wasser zum Kochen erhitzt; das Alizarin geht nach und nach in Lösung und schlägt sich in der Zeugfaser in Verbindung mit den Oxiden nieder.

Auf mit Oel und Alaun gebeizter Baumwolle erzeugt Alizarin das Türkischroth, welches eine eigenthümliche, noch nicht näher untersuchte Fettsäureverbindung des Alizarins enthält.

Erhitzt man Alizarin in alkalischer Lösung mit Zinn, so wird die Lösung gelbroth, indem Tetrahydroxylanthracen, $C_{14}H_6(OH)_4$, entsteht, welches auf Säurezusatz in gelben Flocken ausfällt. Leitet man dampfförmiges Alizarin über erhitzten Zinkstaub, so wird es zu Anthracen reducirt; Salpetersäure oxydirt es zu Phtalsäure und Oxalsäure.

Nitroxyalizarin, $C_{14}H_5O_3(NO_2)(OH)_2$. Von kalter rauchender Salpetersäure wird Alizarin leicht gelöst; nach einiger Zeit scheidet sich ein gelber Körper ab, der sehr leicht veränderlich ist; er ist in Wasser löslich; kocht man diese Lösung, so scheidet sich Nitroxyalizarin als rothes, krystallinisches Pulver ab, während Stickgas entweicht. Es löst sich in Kalilauge mit johannisbeerrother Farbe; Weingeist fällt daraus das Kaliumsalz, $C_{14}H_5O_3(NO_2)(OK)_2$, in braunrothen Flocken.

Purpurin, $C_{14}H_5\left\{\begin{matrix}(OH)_3 \\ '' \\ O_2\end{matrix}\right.$, findet sich ebenfalls als Glycosid und auch im freien Zustande in Krapp, und kann daraus durch kochende Alaunlösung, in der Alizarin unlöslich ist, ausgezogen werden. Es krystallisirt mit 1 Molecül Krystallwasser in gelben Nadeln. Beim Erhitzen verliert es Wasser und sublimirt dann in rothen Krystallen. Es löst sich in Wasser und noch leichter in Alkohol mit rother Farbe, die durch Alkalien etwas dunkler aber nicht violett wird. Das Calcium- und Baryumsalz sind purpurrothe Niederschläge.

Gegen Zinkstaub und Salpetersäure verhält es sich wie Alizarin.

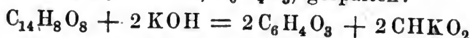
Munjistin, $C_{16}H_{12}O_6$, ist neben Purpurin im ostindischen Krapp (der Wurzel von *Rubia munjista*) enthalten. Es ist in heissem Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt in gelben Tafeln; in Alkalien löst es sich mit carmoisinrother Farbe. Es färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge hell orangeroth und mit Eisenoxid gebeizte purpurbraun. Die Constitution des Munjistins ist noch unbekannt; doch ist es jedenfalls ein Derivat des Anthracens, vielleicht $C_{14}H_4\begin{cases}(OH)_2\\(OCH_3)_2\\O_2\end{cases}$.

Chrysophansäure, $C_{14}H_6(\overset{II}{O_2})(OH)_2$, findet sich in der Rhabarberwurzel, in der Wurzel von *Rumex obtusifolius*, der Flechte *Parmelia parietina* und in der Rinde von *Cassia bijuga* und lässt sich daraus mit Aether ausziehen. Sie krystallisirt in goldgelben Nadeln, ist geschmacklos und löst sich in Alkalien mit tiefrother Farbe. Bringt man Natriumamalgam zu dieser Lösung, so wird sie farblos, sowie aber Luft zutreten kann, erscheint die ursprüngliche Farbe wieder. Die Chrysophansäure verhält sich hiernach wie ein Chinon; sie ist isomer mit Alizarin und enthält wie dieses zwei Hydroxyle, da wenn man mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid darauf einwirkt, zwei Wasserstoffatome durch das Säureradical ersetzt werden. Mit Zinkstaub erhitzt wird sie zu Anthracen reducirt.

Chrysaminsäure, Tetranitrochrysophansäure, $C_{14}H_2(NO_2)_4\overset{II}{O_2}(OH)_2$, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Chrysophansäure und auf Aloë. Sie bildet grosse gelbe, dem Bleijodid ähnliche Krystallschuppen, ist in Wasser wenig löslich und färbt es purpurroth. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Verpuffen. Ihre Salze sind schwer in Wasser löslich und grünmetallglänzend oder carminroth gefärbt. Kocht man Chrysaminsäure mit einem alkalischen Sulfid, so löst sie sich mit tiefblauer Farbe auf, indem Hydrochrysamid, $C_{14}H_4O_4\begin{cases}(NH_2)_3\\NO_2\end{cases}$, entsteht, das beim Erkalten in kupferrothen Krystallen, die das Licht mit blauer Farbe durchlassen, ausscheidet.

Rufigallussäure, $C_{14}H_8O_8$. Erhitzt man Gallussäure

mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade, so färbt sich die Lösung nach und nach dunkelpurpur und auf Zusatz von Wasser fällt die Rufigallussäure als rother krystallinischer Niederschlag aus, der beim Erhitzen in gelbrothen Nadeln sublimirt. Mit concentrirter Kalilauge übergossen färbt sie sich prachtvoll indigoblau und auf Zusatz von Wasser löst sie sich mit violetter Farbe. Mit Aetzkali geschmolzen, wird sie in zwei Molecüle Oxychinon, $C_6H_4O_3$, gespalten:



$$C_{14}H_8O_8 + 2\,KOH = 2\,C_6H_4O_3 + 2\,CHKO_2$$

Die Rufigallussäure färbt mit Alaunerde oder Eisenoxid gebeizte Zeuge, dem Alizarin ähnlich, doch weniger lebhaft. Ueber erhitzten Zinkstaub destillirt wird sie zu Anthracen reducirt und sie ist daher ein Hydroxylderivat des Anthrachinons, vielleicht $C_{14}H_2(OH)_6\overset{II}{O}_2$.

Pyrengruppe.

Pyren, $C_{16}H_{10}$. Dieser Kohlenwasserstoff findet sich neben Chrysen, in dem höher als Anthracen siedenden Theile des Steinkohlentheers; wird derselbe bis nur Coaks in der Retorte zurückbleiben abdestillirt, so geht gegen das Ende eine gelbe feste, sich fettig anfühlende Substanz über, aus der Kohlendisulfid unreines Pyren auszieht. Zur Reinigung wird es mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt und dann die siedende Lösung mit einer weingeistigen Pikrinsäurelösung versetzt, wodurch sich eine rothe Krystallmasse ausscheidet: $C_{16}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3OH$, welche man mit Ammoniak zersetzt.

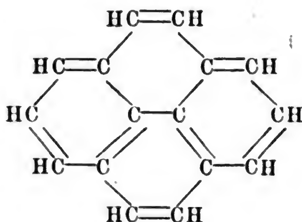
Das Pyren krystallisirt bei langsamer Verdampfung der alkoholischen Lösung in rhombischen Tafeln, die bei 142° schmelzen.

Nitropyren, $C_{16}H_9NO_2$, entsteht sehr leicht, wenn man Pyren mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt. Es krystallisirt in gelben Säulen, ist wenig in Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig löslich.

Pyrenchinon, $C_{16}H_8(\overset{II}{O}_2)$, wird erhalten, wenn man Pyren mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Raumtheile Wasser verdünnt ist, erwärmt; es ist ein rothes Krystallpulver, das beim Erhitzen in Nadeln sublimirt.

Gegen Wasserstoff, Brom u. s. w. verhält sich das Pyren dem Anthracen sehr ähnlich.

Das Pyren ist isomer mit Diacetenylphenyl; sein chemisches Verhalten zeigt, dass es eine dem Anthracen ähnliche Constitution haben muss und es lässt sich dieselbe vielleicht folgenderweise darstellen:

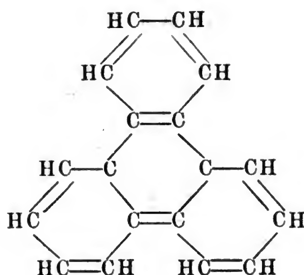


Chrysengruppe.

Chrysen, $C_{18}H_{12}$. Beim Ausziehen der unter Pyren erwähnten gelben Masse mit Schwefelkohlenstoff bleibt unreines Chrysen als amorphes, schwefelgelbes Pulver zurück, das in Alkohol und Aether sehr wenig löslich ist; aus Benzol umkrystallisirt erhält man es in kleinen hellgelben Blättchen, die bei 248^0 schmelzen.

Gegen Salpetersäure, Brom, Schwefelsäure u. s. w. verhält es sich den vorhergehenden Kohlenwasserstoffen ähnlich.

Chrysenchinon, $C_{18}H_{10}(\overset{\text{II}}{O_2})$, entsteht, wenn man Chrysen mit Eisessig übergiesst und zu der kochenden Mischung Chromsäure fügt. Es krystallisirt in schön rothen Nadeln und ist dadurch charakterisirt, dass es sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll indigoblauer Farbe löst; aus dieser Lösung fällt Wasser wieder die ursprüngliche Verbindung; erhitzt man aber die Lösung, so bildet sich eine Sulfosäure. Dem Chrysen kommt wahrscheinlich folgende Constitution zu:



Idrialen, $C_{22}H_{14}$.

In den Quecksilberbergwerken von Idria kommt ein der Steinkohle ähnliches Mineral, das Idrialit, vor, aus dem Benzol das Idrialen auszieht. Es krystallisirt in farblosen Blättchen, die über 285⁰ schmelzen. Mit Salpetersäure bildet es Trinitro-Idrialen, $C_{22}H_{11}(NO_2)_3$, und mit Chromsäure oxydirt das schön rothe Idrialenchinon, $C_{22}H_{12}(\overset{II}{O_2})$, das sich in Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe löst, während der Kohlenwasserstoff selbst in dieser Säure mit blauer Farbe löslich ist.

Dieser Kohlenwasserstoff bildet das Endglied einer Reihe, die sich vom Benzol durch Anlagerung von je C_4H_2 ableiten.

Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Molecularconstitution der Kohlenstoffverbindungen.

Die Verbindungen aus der Classe der Fettkörper sind, wenn man die gefärbten Metallsalze unberücksichtigt lässt, alle farblos; ebenso sind die meisten kohlenstoffreicheren Verbindungen ohne Farbe; doch findet sich in der aromatischen Gruppe eine nicht unbeträchtliche Anzahl von Körpern, welche die Eigenschaft haben, nur gewisse Lichtstrahlen zu reflectiren, also gefärbt zu erscheinen.

Alle hierher gehörigen gefärbten Verbindungen haben die Eigenschaft gemeinsam, dass sie durch Reductionsmittel entfärbt werden, indem sie Wasserstoff aufnehmen; sie enthalten also gewisse Atome in einer innigeren Aneinanderlagerung, als zu ihrem Zusammenhange im Molecüle nothwendig ist, und gerade durch diese dichtere Bindung gewisser Elemente, namentlich von Sauerstoff und Stickstoff, ist die Färbung dieser Körper bedingt, wie die folgenden Beispiele zeigen.

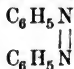
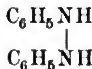
Die Chinone des Benzols und Toluols, sowie des Naphtalins, sind gelb oder grün gefärbt, die des Anthracens (Krappfarbstoffe) roth. Durch Wasserstoff im Entstehungszustande werden sie alle entfärbt, indem die beiden mit einander verbundenen Sauerstoffatome auseinander gerissen und die freiwerdenden Verbindungseinheiten durch Wasserstoff gesättigt werden:

Chinon — Hydrochinon



$$C_6H_4\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!> \quad + \quad H_2 \quad = \quad C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

Ebenso entstehen farblose Verbindungen, wenn man statt Wasserstoff Aethyl oder Acetyl mit den beiden Sauerstoffatomen verbindet; es folgt hieraus, dass das Verbundensein der Sauerstoffatome unter sich die Färbung der Chinone bedingt.

In derselben Weise, wie die Sauerstoffatome in den Chinonen, verhalten sich die zwei Stickstoffatome in den Azoverbindungen. Das rothe Azobenzol,  $\begin{matrix}C_6H_5N\\ \|\\ C_6H_5N\end{matrix}$, geht durch Wasserstoffaufnahme in farbloses Hydrazobenzol,  $\begin{matrix}C_6H_5NH\\ |\\ C_6H_5NH\end{matrix}$, über; ebenso wie Indigoblau,





$\begin{matrix}CH.CO.C_6H_4N\\ \|\qquad\qquad\|\\ CH.CO.C_6H_4N\end{matrix}$, durch Reduction zu farblosem Indigoweiss,





$\begin{matrix}CH.CO.C_6H_4NH\\ \|\qquad\qquad|\\ CH.CO.C_6H_4NH\end{matrix}$, wird. Das Isatin, welches eine Azoverbindung ist, hat eine gelbrothe Farbe, die Oxindole und das Indol als Hydrazoverbindungen dagegen sind farblos.

Aehnliche Beziehungen existiren jedenfalls zwischen Rosanilin- und Leucanilinsalzen, und den Phenolfarbstoffen und deren Reductionsproducten.

Trockne Destillation.

Nicht flüchtige Kohlenstoffverbindungen liefern, wenn sie bei Luftabschluss erhitzt oder der trocknen Destillation unterworfen werden, je nach der Natur der Körper oder Art des Erhitzens mannigfache Zersetzungsproducte. Die trockne Destillation der Steinkohlen, der bituminösen Schiefer, des Holzes, Torfes u. s. w. wird im Grossen betrieben, theils zur Gewinnung von Leuchtgas, theils wegen der dabei entstehenden flüssigen und festen Producte.

Das Leuchtgas besteht im ungereinigten Zustande aus Wasserstoff, Sumpfgas und Homologen, Olefinen, Acetylen, Kohlenoxid, Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff, und enthält ausserdem Dämpfe von Schwefelkohlenstoff, Benzol u. s. w.

Die flüssigen Destillationsproducte obiger Körper trennen sich in der Ruhe in eine wässerige und in eine ölige Schicht.

In der ersteren findet man Ammoniak, und in der von Holz herrührenden noch Methylalkohol, Essigsäure und Homologe, Methylacetat, Dimethylacetal, Aceton u. s. w.

Die Zusammensetzung der dunklen öligen Schichte oder des Theers ist sehr complicirt und je nach der Natur der Körper und Art des Erhitzens sehr wechselnd.

Man hat darin nachgewiesen:

1. Paraffine. Dieselben finden sich in grösster Menge unter den Destillationsproducten von Substanzen, welche verhältnissmässig reich an Wasserstoff sind, wie Boghead- und Cannelkohle, namentlich wenn dieselben bei möglichst niederer Temperatur destillirt werden.

2. Olefine.

3. Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe.

4. Terpene.

5. Benzol und methylirte Benzole.

6. Naphtalin, Anthracen, Pyren, Chrysen.

7. Phenol, Cresol, Xylenol u. s. w. Im Holztheer ausserdem noch Brenzcatechin und Homologen und deren Methyläther (Kreosot).

8. Anilin, Toluidin und andere Amidobasen.
9. Picolin- und Leucolinbasen.

Ausser diesen Verbindungen finden sich darin noch zahlreiche andere Körper, über die bis jetzt so gut wie nichts bekannt ist.

In welcher Weise diese zahlreichen Producte entstehen, welche Zersetzungen ursprünglich stattfinden und wie die anfänglichen Zersetzungsproducte unter dem Einfluss der hohen Temperatur wieder gegenseitig auf einander wirken, davon geben die folgenden Beobachtungen einigen Aufschluss.

Acetylen bildet sich immer bei der unvollständigen Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen, und bei der trocknen Destillation findet jedenfalls zuerst eine theilweise unvollständige Verbrennung statt. Wird Acetylen zur dunklen Rothgluth erhitzt, so tritt Condensation ein und es entstehen die Polymeren Benzol, Styrol und andere und ausserdem freier Wasserstoff und Naphtalin. Bei heller Rothgluth dagegen zerfällt es fast ganz in Wasserstoff und Kohlenstoff, ausserdem entstehen etwas Sumpfgas, Aethylen und naphtalinhaltiger Theer. Acetylen und Wasserstoff vereinigen sich bei dunkler Rothgluth theilweise und es entstehen Aethylen und Aethan.

Wird Styroldampf mit Wasserstoff durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, so bilden sich Toluol und Xylol.

Bei lebhafter Rothgluth wird Benzol zersetzt unter Bildung von Wasserstoff, Diphenyl, Chrysen und anderen Körpern. Unter gleichen Bedingungen entstehen aus Toluol, Wasserstoff, Grubengas, Benzol, Naphtalin, Anthracen u. s. w. Aehnlich verhalten sich Xylol und Pseudocumol; die so erhaltenen Kohlenwasserstoffe erfahren nun wieder durch den Einfluss der hohen Temperatur entweder weitere Zersetzungen, oder sie reagiren auf einander und bilden neue Verbindungen.

Glycoside.

Unter diesem Namen fasst man eine grosse Anzahl von in den meisten Pflanzen vorkommenden Verbindungen zusammen, die alle das gemeinsam haben, dass sie beim Kochen

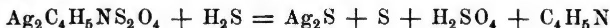
mit verdünnten Säuren oder durch Alkalien, sowie durch Fermente in Zucker und andere Körper zerfallen; sie sind daher als Aether von Zuckerarten oder von Verbindungen, die leicht in Zucker übergehen, wie Gummi u. s. w. zu betrachten. Auch im Thierreich kommen einige Glycoside vor. Wir wollen dieselben hier betrachten, da von den besser bekannten die grosse Mehrzahl als Spaltungsproducte Körper aus der Gruppe der aromatischen Verbindungen liefert. Bei der ausserordentlich grossen Anzahl können hier nur die, welche von Wichtigkeit für Medicin, Technik u. s. w. sind, berücksichtigt werden.

Myronsäure, $C_{10}H_{18}NS_2O_{10}$. Das Kaliumsalz dieser Säure ist im schwarzen Senfsamen enthalten. Man erhält es, indem man den gepulverten Samen mit Weingeist auskocht und den Rückstand mit Wasser auszieht. Es krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, ist in Wasser leicht löslich. Mit Barytwasser gekocht zerfällt es in Senföl, Zucker und Kaliumbisulfat; dieselbe Zersetzung erleidet es in wässeriger Lösung, wenn es mit Emulsin, einem im Senfsamen enthaltenen Fermente, zusammengebracht wird:



$$C_{10}H_{18}NS_2O_{10} = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + C_6H_{12}O_6 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}SO_4$$

Die freie Myronsäure kann aus dem Kaliumsalz durch Weinsäure abgeschieden werden, ist aber wenig bekannt, da sie sich sehr leicht zersetzt. Silbernitrat giebt mit der Lösung des Kaliumsalzes einen weissen Niederschlag, der die Zusammensetzung $Ag_2C_4H_5NS_2O_4$ hat, während Zucker in Lösung bleibt. Mit Schwefelwasserstoff behandelt zersetzt sich dieses Salz unter Bildung von Silbersulfid, Schwefel, Schwefelsäure und Crotonitril:



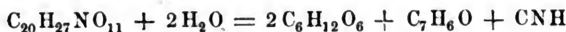
$$Ag_2C_4H_5NS_2O_4 + H_2S = Ag_2S + S + H_2SO_4 + C_4H_5N$$

Glycoside der aromatischen Gruppe.

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$, findet sich in den Fruchtkernen vieler Pflanzen aus der Familie der Drupaceen und Amygdaleen, wie Kirschen, Pflaumen, Apricosen und namentlich in den bitteren Mandeln, sowie in den Blättern des Kirschlorbeers, der Traubenkirsche, in der Rinde und den jungen Trieben des

Vogelbeerbaumes u. s. w. Man erhält es aus den durch Pressen vom fetten Oele befreiten bitteren Mandeln durch wiederholtes Auskochen mit Weingeist, Eindampfen und Fällen mit Aether. Es bildet farblose, perlglänzende Schuppen, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in durchsichtigen Prismen mit 3 Molecülen Krystallwasser.

Mit verdünnten Säuren behandelt oder in Berührung mit Emulsin, einem stickstoffhaltigen, in obigen Pflanzen enthaltenen Fermente, zersetzt es sich unter Aufnahme von Wasser in Zucker, Blausäure und Benzaldehyd:

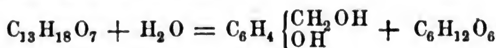


$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_7H_6O + CNH$$

Das Ferment verliert seine Wirkung in der Siedehitze; zur Darstellung von Bittermandelöl muss man daher den Mandelpresskuchen mit kaltem Wasser anrühren und nach längerem Stehen destilliren.

Salicin, $C_{13}H_{18}O_7 = \left.\begin{matrix} C_6H_{11}O_5 \\ C_6H_4(OH)CH_2 \end{matrix}\right\} O$, kommt in verschiedenen Weiden- und Pappelrinden und auch im Bibergeil vor. Man kocht die Rinde mit Wasser aus, dampft unter Zusatz von Bleiglätte ein, um Gummi, Gerbsäure u. s. w. zu entfernen, fällt das aufgelöste Blei mit Schwefelwasserstoff und engt dann bis zur Syrupsconsistenz ein; beim Erkalten krystallisirt das Salicin in kleinen, farblosen Prismen aus. Es schmeckt bitter, schmilzt bei 198^0 und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen.

Mit Speichel oder dem in den Mandeln enthaltenen Emulsin und Wasser zusammengebracht zerfällt es in Zucker und Saligenin (siehe Seite 441):



$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_4 \left\{\begin{matrix} CH_2OH \\ OH \end{matrix}\right. + C_6H_{12}O_6$$

Mit verdünnten Säuren gekocht zerfällt es in Zucker und Saliretin, $C_{14}H_{14}O_3$; Chromsäure oxydirt es zu Salicylaldehyd, Ameisensäure und Kohlendioxid.

Populin, $C_{20}H_{22}O_8 + 2H_2O$, ist in der Rinde und den Blättern der Zitterpappel neben Salicin enthalten. Man stellt es wie das letztere dar, von dem man es durch Ausfällen mit Pottasche trennt. Es bildet kleine, farblose, süsslich schmeckende Prismen, die schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich sind. Mit Kalkmilch oder Barytwasser gekocht zerfällt es in Benzoësäure und Salicin; es ist demnach Benzoyl-

salicin und lässt sich auch synthetisch durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Salicin darstellen.

Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7 = \left.\begin{matrix} C_6H_{11}O_5 \\ C_6H_4.OH \end{matrix}\right\} O$, kommt in den Blättern der Bärentraube (*Arctostaphylos uva ursi*) vor und wird daraus in ähnlicher Weise wie Salicin gewonnen. Es krystallisirt in farblosen, feinen Nadeln; ist in Wasser leicht löslich, schmeckt bitter und spaltet sich mit Emulsin zusammengebracht oder durch Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und Hydrochinon:



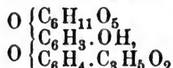
$$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_4(OH)_2 + C_6H_{12}O_6$$

In concentrirter Salpetersäure löst es sich unter Bildung von Dinitroarbutin, $C_{12}H_{14}(NO_2)O_7$, das mit verdünnter Schwefelsäure gekocht Dinitrohydrochinon liefert.

Phloridzin, $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$, ist in der Wurzelrinde von Aepfel-, Birn-, Kirsch- und Pflaumenbäumen enthalten und kann daraus mit warmem, verdünntem Weingeist ausgezogen werden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, bildet es feine, seideglänzende Prismen. Es schmeckt bitter; beim Erhitzen verliert es sein Krystallwasser und schmilzt bei 108°.

Mit verdünnten Säuren längere Zeit gekocht zerfällt es unter Aufnahme von $2H_2O$ in Glycose und Phloretin, $C_{15}H_{12}O_6$, weisse, krystallinische, in Wasser wenig lösliche Blättchen, welche mit Alkalien gekocht in Phloretinsäure, $C_6H_4(OH)C_3H_5O_2$, und Phloroglucin, $C_6H_6O_3$, zerfallen.

Das Phloridzin hat daher folgende Constitutionsformel:



$$\begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}\left\{\begin{matrix} C_6H_{11}O_5 \\ C_6H_3.OH, \\ C_6H_4.C_3H_5O_2 \end{matrix}\right.$$

Aesculin, $C_{21}H_{24}O_{13}$, kommt in der Rosskastanienrinde vor und krystallisirt in feinen Prismen, ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Die wässerige Lösung, selbst wenn sehr verdünnt, zeigt prachtvolle blaue Fluorescenz. Durch verdünnte Säure und durch Emulsin wird es in Zucker und Aesculetin, $C_9H_6O_4$, gespalten:



$$C_{21}H_{24}O_{13} + 3H_2O = C_9H_6O_4 + 2C_6H_{12}O_6$$

Das Aesculetin ist theilweise schon in der Kastanienrinde fertig gebildet enthalten. Es bildet farblose Nadeln, ist in Wasser wenig löslich und zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge in Ameisensäure, Oxalsäure und Protocatechusäure, $C_6H_3(OH)_2CO_2H$.

Quercitrin, $C_{33}H_{30}O_7$, findet sich in der zum Gelbfärben benutzten Rinde von *Quercus tinctoria* (Quercitron) und den Blumen der Rosskastanie. Es bildet kleine, gelbe Krystalle, ist in Wasser sehr wenig löslich und liefert mit Säuren gekocht einen nicht gährungsfähigen Zucker Isodulcit, $C_6H_{10}O_5 + H_2O$, und Quercetrin, $C_{27}H_{18}O_{12}$, welches auch als Spaltungsproduct vieler anderer Körper auftritt und fertig gebildet in *Calluna vulgaris*, im Thee und Wurzelrinden verschiedener Bäume vorkommt. Das Quercetrin sublimirt beim Erhitzen in gelben Nadeln und ist wenig in Wasser löslich. Mit Aetzkali erhitzt zersetzt es sich unter Bildung verschiedener Producte, worunter Protocatechusäure, Phloroglucin und Quercimerinsäure, $C_6H_3\begin{cases}OH\\CO_2H\\CO_2H\end{cases}$, welche letztere dicke, in Wasser lösliche Prismen bildet, die sich mit Eisenchlorid blauschwarz färben.

Dem Quercitrin sehr ähnlich ist das Rutin, das in den Kappern und der Gartenraute vorkommt und durch Säuren in Quercetrin und einen vom Isodulcit verschiedenen, nicht krystallisirbaren Zucker zerfällt. Aehnliche Körper sind das Melin, in den chinesischen Gelbbeeren vorkommend, und das Robinin aus *Robinia pseud-acacia*, ebenfalls gelbe, krystallinische Körper, die als Spaltungsproducte neben Quercitrin eigenthümliche Zuckerarten geben.

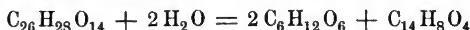
Carminsäure, $C_{17}H_{18}O_{10}$. Diese Verbindung ist der Farbstoff der Cochenille und kommt auch in den Blüthen von *Monarda didyma* vor. Um sie darzustellen, kocht man Cochenille mit Wasser, fällt die Lösung mit Bleiacetat, zerlegt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff und dampft bei möglichst niedriger Temperatur ein. Es ist eine purpurrothe amorphe Masse. Durch Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich in einen nicht gährungsfähigen Zucker und in Carminroth, $C_{11}H_{12}O_7$, eine schwache Säure, die ebenfalls amorph ist und sich in Wasser mit rother Farbe löst.

Mit starker Salpetersäure erwärmt liefert die Carminsäure Oxalsäure und Nitrococcussäure, $C_8H_5(NO_2)_3O_3 + H_2O$, grosse silberglänzende Tafeln, die leicht in Wasser löslich sind. Ihre in Wasser löslichen Salze explodiren beim Erhitzen. Die Nitrococcussäure ist Trinitrocresotinsäure; erhitzt man sie mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 180°, so zerfällt sie in Kohlendioxid und Trinitrocressol, welches identisch ist mit dem aus Steinkohlentheer dargestellten. Schmilzt man

Carminsäure mit Aetzkali, so entstehen Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure und Coccinin, $C_{14}H_{12}O_5$, das gelbe Krystalle bildet.

Indican, $C_{26}H_{31}NO_{17}$. Dieses Glycosid findet sich in allen Pflanzen, welche Indigo liefern. Es ist ein hellbrauner, bitter schmeckender Syrup, der mit Säuren gekocht sich zersetzt unter Bildung von Indigoblau, einer zuckerähnlichen Substanz und anderen Producten. Dieselbe Zersetzung wird durch Fermente hervorgebracht.

Rubierythrinsäure, $C_{26}H_{28}O_{14}$, ist in der frischen Krappwurzel und in *Morinda citrifolia* enthalten; man erhält sie, indem man die Wurzel mit Wasser auszieht, dann durch Bleizucker verschiedene Säuren u. s. w. fällt, filtrirt und aus dem Filtrat mit Bleiessig das Bleisalz fällt und dasselbe mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Sie bildet seideglänzende, gelbe Nadeln. Mit wässerigen Alkalien und Säuren gekocht liefert sie Zucker und Alizarin:



$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_8O_4$$

Dieselbe Zersetzung wird durch ein in der Krappwurzel enthaltenes Ferment bewirkt.

Gerbsäuren und damit verwandte Körper.

Unter diesem Namen fasst man eine Anzahl von Körpern zusammen, die im Pflanzenreiche sehr verbreitet sind und dadurch charakterisirt sind, dass ihre Lösungen sauer reagiren, adstringirend schmecken, sich mit Ferridsalzen schwarzblau oder grün färben, eine Auflösung von Leim fällen und sich mit thierischer Haut unter Bildung von Leder verbinden. Auf diesen Eigenschaften beruhen die Anwendungen dieser Stoffe oder der sie enthaltenen Pflanzentheile in der Färberei, Gerberei, zur Tintenbereitung u. s. w.

Tannin oder Gallusgerbsäure, $C_{27}H_{22}O_{17}$, ist in reichlicher Menge in den Galläpfeln enthalten und kommt auch im Sumach (*Rhus coriaria*) und anderen Pflanzen vor. Man erhält es aus den Galläpfeln, indem man dieselben mit gewöhnlichem, wasser- und weingeisthaltigem Aether auszieht. Die so dargestellte Lösung trennt sich in zwei Schichten; die obere

ist hauptsächlich Aether und die schwerere syrupsdicke eine Auflösung von Tannin in ätherhaltigem Wasser. Beim Eindampfen dieser concentrirten Lösung bleibt das Tannin als farblose, amorphe Masse zurück, welche stark zusammenziehend schmeckt und in reinem Wasser leicht löslich ist. Aus dieser Lösung wird sie durch viele Salze niedergeschlagen. Sie fällt Ferridsalze tief schwarzblau; in einer Lösung von Brechweinstein erzeugt sie einen weissen Niederschlag. Sie fällt ferner die meisten Alkaloïde, sowie Lösungen von Stärkmehl, Eiweiss und Leim.

Das Tannin ist eine dreibasische Säure, deren Salze amorph sind; die der Alkalimetalle sind in Wasser löslich und zersetzen sich in wässeriger Lösung an der Luft unter Roth in Braunfärbung.

Längere Zeit mit verdünnter Säure gekocht liefert das Tannin Gallussäure und Glycose:

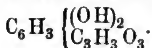


$$C_{27}H_{22}O_{17} + 4\,H_2O = 3\,C_7H_6O_5 + C_6H_{12}O_6$$

Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn man Galläpfelpulver mit Wasser befeuchtet der Luft aussetzt; hierbei tritt Gährung ein und der Zucker zerfällt in Kohlendioxid und Weingeist.

Auf 250° erhitzt zersetzt sich das Tannin unter Bildung von Pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$. Lässt man eine wässerige Tanninlösung an der Luft stehen, so entsteht neben Gallussäure auch Ellagsäure, $C_{14}H_6O_8$, ein blassgelbes, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver. Diese Säure findet sich fertig gebildet in gewissen Bezoarsteinen, die im Darme von wilden Ziegen in Persien und in anderen Pflanzenfressern vorkommen, und entsteht auch neben Zucker, wenn die noch wenig untersuchte Gerbsäure der Granatwurzelrinde mit Säuren gekocht wird.

Kaffeegerbsäure, $C_{30}H_{18}O_{16}$, kommt im Kaffee und im Paraguaythee vor; sie bildet eine gelbliche, amorphe Masse, welche Leimlösung nicht fällt und durch Ferridsalze grün gefällt wird. Mit Kalilauge gekocht liefert sie neben einem zuckerähnlichen Körper die oben beschriebene Kaffeesäure,



$C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\ C_3H_3O_3\end{cases}$.

Chinagerbsäure findet sich zum Theil mit Alkaloïden in Verbindung in den Chinarinden; sie hat grosse Aehnlichkeit mit Tannin, fällt aber Ferridsalze grün. Mit Säuren gekocht liefert sie Zucker und eine braunrothe, amorphe Substanz,

das Chinaroth, $C_{28}H_{22}O_{14}$, eine schwache Säure, die in den Chinarinden fertig gebildet enthalten ist, und die mit Aetzkali geschmolzen Protocatechusäure und Essigsäure giebt.

Eichengerbsäure, welche in der Eichenrinde enthalten ist, bildet eine gelbbraune, amorphe Masse; sie fällt Eisensalze tiefblau und zerfällt mit Säuren gekocht in Zucker und Eichenroth, eine braunrothe, amorphe Masse, die durch schmelzendes Aetzkali in Phloroglucin und Protocatechusäure zerfällt.

Der Eichengerbsäure ähnlich sind die Gerbsäure der Tormentillwurzel, die durch Säuren in Zucker und Tormentillroth gespalten wird und die Ratanhiagerbsäure und Filixgerbsäure, die ebenfalls als Spaltungsproducte mit Säuren neben Zucker rothbraune, amorphe Körper liefern, welche mit schmelzendem Aetzkali Phloroglucin und Protocatechusäure liefern.

Catechugerbsäure ist im Catechu enthalten, ein braunes Extract, das in Ostindien aus dem Holze von *Acacia Catechu* und anderen Bäumen dargestellt wird. Sie ist dem Tannin ähnlich und giebt mit Ferridsalzen einen schmutzig grünen Niederschlag und fällt Leimlösung. Neben dieser Gerbsäure enthält Catechu, namentlich das von *Nauclea Gambir*, noch Catechin, $C_{19}H_{18}O_8$, das farblose, feine Krystallschuppen bildet, Ferridsalz grün färbt und die Salzlösungen der edlen Metalle reducirt. Beim Erhitzen liefert es Brenzcatechin und mit Aetzkali geschmolzen Phloroglucin und Protocatechusäure.

Kinogerbsäure ist der Hauptbestandtheil des unter dem Namen Kino bekannten rothbraunen Extractes aus dem Safte von *Pterocarpus erinaceus* und *Coccoloba uvifera*; sie ist noch wenig untersucht, färbt Ferridsalze grün und giebt mit schmelzendem Aetzkali Phloroglucin.

Moringerbsäure, $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$, kommt im Gelbholz (von *Morus tinctoria*) vor und scheidet sich aus heisser, wässeriger Lösung als gelbes, krystallinisches Pulver aus. Sie fällt Ferrosalze dunkelgrün, und giebt beim Erhitzen Brenzcatechin, und mit Aetzkali geschmolzen Phloroglucin und Protocatechusäure.

Neben dieser Gerbsäure enthält das Gelbholz noch Morin, $C_{12}H_8O_5$, hellgelbe, in Wasser wenig lösliche Nadeln. Mit

Natriumamalgam in wässeriger Lösung behandelt wird es in Phloroglucin übergeführt:



$$C_{12}H_8O_5 + H_2O + H_2 = 2\,C_6H_6O_3$$

Scoparin, $C_{21}H_{22}O_{10}$, findet sich in der Besenginster (*Spartium scoparium*) und krystallisirt aus Alkohol in kleinen, farblosen Krystallen; in Alkalien löst es sich mit gelbgrüner Farbe; Säuren scheiden es daraus unverändert ab. Mit Aetzkali geschmolzen giebt es Phloroglucin und Protocatechusäure.

Glycoside, deren Spaltungsproducte wenig untersucht sind.

Fraxin, $C_{32}H_{36}O_{20}$, findet sich in den Rinden der Esche und der Rosskastanie. Farblose, in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht lösliche Nadeln. Seine Lösung fluorescirt. Verdünnte Säuren zerlegen es in Zucker und Fraxetin, $C_{10}H_8O_5$, farblose Nadeln, die sehr wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich sind.

Pinipikrin, $C_{22}H_{36}O_{11}$, kommt in der Rinde und den Nadeln von *Pinus sylvestris* und in *Thuja occidentalis* vor. Es ist ein gelbes, amorphes Pulver, das bitter schmeckt und mit verdünnter Schwefelsäure gekocht in Zucker und Ericinol, $C_{10}H_{16}O$, zerfällt, ein blassgelbes Oel, das stark, aber nicht unangenehm riecht und auch erhalten wird, wenn man die Blätter von *Ledum palustre*, *Rhododendron ferrugineum*, *Calluna vulgaris* und anderer Pflanzen aus dieser Familie mit Wasser destillirt.

Convolvulin, $C_{31}H_{50}O_{16}$, ist der wirksame Bestandtheil der Jalappawurzel und bildet eine farblose, harzartige, in Weingeist lösliche Masse. In Alkalièn löst es sich unter Aufnahme von Wasser und geht in Convolvulinsäure, $C_{31}H_{52}O_{17}$, über, eine amorphe, in Wasser lösliche Substanz, die sauer schmeckt und zweibasisch ist.

Mit verdünnten Säuren oder Emulsin behandelt spalten sich beide Verbindungen in Zucker und Convolvulinol, $C_{13}H_{24}O_3$, das mit Alkalien behandelt in Convolvulinolsäure, $C_{13}H_{26}O_4$, übergeht. Dieselbe ist einbasisch und bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Nädelchen. Durch Salpeter-

säure wird sie zu Ipomsäure, $C_8H_{16}(CO_2H)_2$, oxydirt, die isomer mit Sebacinsäure ist.

Jallapin, $C_{34}H_{56}O_{16}$, ist in der Wurzel von *Convolvulus orizabensis*, ebenfalls eine Art Jalappa, enthalten, und ist homolog mit der vorhergehenden Verbindung, der es sehr ähnlich ist, sowohl in seinen physikalischen Eigenschaften, als seinem chemischen Verhalten. Als Spaltungsproduct liefert es neben Zucker Jalappinol, $C_{16}H_{30}O_3$, das, wie die durch Einwirkung von Alkalien daraus entstehende Jalappinolsäure, $C_{16}H_{32}O_4$, durch Salpetersäure zu Ipomsäure oxydirt wird.

Aehnliche harzartige Glycoside sind das Turpethin aus *Ipomöa Turpethum* und das Scammonin, das in der Wurzel *Convolvulus Scammonia* vorkommt.

Helleboreïn, $C_{26}H_{44}O_{15}$, kommt vorzugsweise in der Wurzel von *Helleborus niger* vor und bildet kleine, in Wasser lösliche Nädelchen. Es ist ein narcotisches Gift. Durch Säuren wird es in Zucker und amorphes Helleboretin, $C_{14}H_{20}O_3$, gespalten. In der Wurzel von *Helleborus viridis* kommt nur wenig Helleboreïn vor, statt dessen enthält dieselbe Helleborin, $C_{36}H_{42}O_5$, das in glänzenden, in Wasser unlöslichen Nadeln krystallisirt und noch stärker narcotisch wirkt als Helleboreïn. Als Spaltungsproduct liefert es neben Zucker das harzartige Helleboresin, $C_{30}H_{38}O_4$.

Saponin, $C_{32}H_{54}O_{18}$, ist in den Wurzeln vieler Pflanzen, wie *Saponaria officinalis*, *Gypsophila Struthium*, *Agrostemma Githago*, verschiedenen Lychnisarten, *Polygala Senega* und den Rosskastanien u. s. w., enthalten. Man gewinnt es durch Auskochen mit Weingeist als weisses, amorphes Pulver, das süsslich zusammenziehend schmeckt, als Staub heftiges Niesen bewirkt und giftig ist. Seine Lösung schäumt beim Schütteln wie Seifenwasser. Mit rauchender Salzsäure behandelt liefert sie einen nicht krystallisirbaren Zucker und Sapogenin, $C_{14}H_{22}O_4$, farblose, in Wasser wenig lösliche Krystalle.

Caïncin, $C_{40}H_{64}O_{18}$, findet sich in der Wurzelrinde von *Chiococca racemosa* und krystallisirt in feinen, farblosen Prismen. Salzsäure zerlegt es in Zucker und Caïncetin, $C_{22}H_{34}O_3$, das durch schmelzendes Aetzkali in Buttersäure und Caïncigenin, $C_{14}H_{24}O_2$, zerlegt wird.

Chinovin, $C_{30}H_{48}O_8$, in der Rinde von *China nova* und anderen Chinarinden enthalten, ist ein farbloser, amorpher,

in Wasser unlöslicher Körper. Durch Säuren wird es in Mannitan (siehe Seite 338) und Chinovasäure, $C_{24}H_{38}O_4$, gespalten, die sich als weisses Krystallpulver ausscheidet; in Wasser ist sie unlöslich und selbst in kochendem Weingeist schwer löslich; sie ist zweibasisch.

Glycyrrhizin, $C_{34}H_{36}O_9$. Man erhält diese Verbindung aus dem Süssholz, indem man den wässerigen Auszug mit Bleiessig fällt, den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat verdampft. Es ist ein gelbliches, amorphes Pulver, das süss und kratzend schmeckt. Mit verdünnten Säuren gekocht spaltet es sich in Zucker und harzartiges, in Wasser unlösliches Glycyrretin.

Daphnin, $C_{31}H_{34}O_{19} + 4H_2O$, kommt in verschiedenen Arten von *Daphne* vor. Es ist in kaltem Wasser kaum löslich; aus heissem krystallisirt es in farblosen Prismen. Als Spaltungsproducte liefert es Zucker und Daphnetin, $C_{19}H_{14}O_9$.

Digitalin. Dieser höchst giftige Bestandtheil des rothen Fingerhutes ist eine weisse, amorphe, in Wasser wenig lösliche Masse, die äusserst bitter schmeckt. Es ist noch wenig untersucht; verdünnte Säuren spalten es in Zucker und amorphes Digitalretin.

Antiarin ist der wirksame Bestandtheil des javanischen Pfeilgiftes, das aus dem Milchsafte von *Antiaris toxicaria* bereitet wird. Es ist in Wasser und Weingeist löslich und bildet farblose Krystalle. Verdünnte Säuren zerlegen es in Zucker und einen harzartigen Körper. Seine Zusammensetzung ist unbekannt.

Von anderen Glycosiden seien hier noch kurz erwähnt:

Cyclamin, $C_{20}H_{24}O_{10}$, aus den Wurzelknollen von *Cyclamea europaeum*, das in Zucker und Cyclamiretin, $C_{14}H_{10}O_6$, zerlegt werden kann.

Ononin, $C_{30}H_{34}O_{13}$, in der Wurzel von *Ononis spinosa* enthalten, giebt mit Salzsäure Zucker und Formonatin, $C_{24}H_{22}O_7$, welches letztere mit Alkalien behandelt in Ameisensäure und Ononetin, $C_{23}H_{22}O_6$, zerfällt.

35*

Coniferin findet sich im Cambialsafte der Nadelhölzer und giebt neben Zucker einen harzartigen Körper.

Menyanthin, im Fieberklee, spaltet sich, in Traubenzucker und Menyanthol, C_8H_8O, eine Flüssigkeit, die dem Bittermandelöl ähnlich ist und sich an der Luft zu einer Säure oxydirt, die noch nicht näher untersucht ist.

Polychroït, $C_{48}H_{60}O_{18}$, ist der Farbstoff des Saffrans und bildet eine rubinrothe, an der Luft zerfliessliche Masse. Durch verdünnte Säuren wird er in Zucker, Crocin und ein aromatisches Oel gespalten. Das Crocin, $C_{16}H_{18}O_6$, ist ein schön rothes Pulver, wenig löslich in Wasser, leicht in Weingeist und Alkalien. Das nebenbei auftretende flüchtige Oel, $C_{10}H_{14}O$, ist gelb gefärbt, besitzt den Geruch des Saffrans und siedet bei 210°.

Chitin $(C_9H_{15}NO_6)x$, ist der Hauptbestandtheil der Flügeldecken der Käfer und der Bedeckung vieler Crustaceen. Um es darzustellen zieht man die Flügeldecken der Maikäfer erst mit kochendem Wasser aus, dann mit verdünnter Kalilauge, Salzsäure, Alkohol und Aether, wobei das Chitin als weisse, durchscheinende Substanz zurückbleibt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Färbung gelöst; kocht man die mit Wasser verdünnte Lösung, so bilden sich Ammoniak, ein gährungsfähiger Zucker und andere Körper.

Cerebrin (Cerebrinsäure), $C_{17}H_{33}NO_3$, ist im Gehirn enthalten; zieht man dasselbe mit kochendem Wasser aus, so giebt es an dasselbe Inosit, flüchtige fette Säuren, Milchsäure, Kreatin, Harnsäure und andere Körper ab. Aus dem Rückstande zieht kochender Aether Cholesterin, Lecithin und Cerebrin aus. Letztere Verbindung ist in kaltem Aether unlöslich und scheidet sich beim Erkalten vollständig aus. Es ist ein lockeres, weisses Pulver, das weder Geruch noch Geschmack hat und in kochendem Wasser wie Stärke aufquillt. Mit verdünnten Säuren gekocht spaltet es sich in weiter nicht untersuchte Körper, worunter eine Zuckerart.

Basen der Pyridinreihe, $C_nH_{2n-5}N$.

Pyridin	C_5H_5N
Picolin	C_6H_7N
Lutidin	C_7H_9N
Collidin	$C_8H_{11}N$
Parvolin	$C_9H_{13}N$
Coridin	$C_{10}H_{15}N$
Rubidin	$C_{11}H_{17}N$
Viridin	$C_{12}H_{19}N$

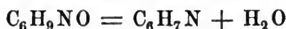
Diese Reihe von homologen Basen entstehen bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Stoffe und findet sich im Steinkohlentheeröl, und namentlich in grösserer Menge im Thieröl (*Oleum animale Dippeli*). Dieselben sind isomer mit den Basen der Anilinreihe; sie unterscheiden sich aber von denselben, dass sie tertiäre Basen sind und sich mit Alkoholjodiden verbinden. Die chlorwasserstoffsauren Salze vereinigen sich mit Platinchlorid und Goldchlorid zu sehr schön krystallisirten Doppelverbindungen.

Pyridin, C_5H_5N, ist eine farblose, in Wasser lösliche Flüssigkeit, die bei 117° siedet und sich mit Säuren zu leicht löslichen, krystallisirten Salzen verbindet. Pyridin bildet sich auch in kleiner Menge neben Amidonaphtalin und Diamidonaphtalin, wenn man eine weingeistige Lösung von Azodinaphtylamin mit Zinn und concentrirter Salzsäure behandelt, und ferner, ebenfalls nur in unbedeutender Menge, durch Einwirkung von Phosphorpentoxid auf Amylnitrat.

Mit rauchender Schwefelsäure erhitzt bildet es eine Sulfosäure. Lässt man eine mit Aetzkali versetzte Lösung von Pyridinäthylammoniumhydroxid stehen, so bildet sich ein Farbstoff, der Seide schön roth färbt.

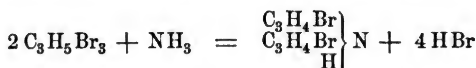
Lässt man Natrium auf Pyridin einwirken, so entsteht neben flüchtigen, wasserstoffreicheren Basen das polymere Dipyridin, $C_{10}H_{10}N_2$, farblose Krystalle, die bei 108° schmelzen und leicht sublimiren. Es bildet krystallisirte Salze und ist ein sehr beständiger Körper, der von concentrirter Salpetersäure nicht verändert wird.

Picolin, C_6H_7N, ist eine farblose, bei 135° siedende Flüssigkeit, die mit Wasser mischbar ist und eigenthümlich durchdringend riecht. Seine in Wasser löslichen Salze krystallisiren gut. Diese Base bildet sich auch, wenn man Acroleïnammoniak der trocknen Destillation unterwirft:



$$C_6H_9NO = C_6H_7N + H_2O$$

Ferner erhält man es, wenn man Allyltribromid mit alkoholischem Ammoniak erhitzt; hierbei entsteht zuerst Dibromallylamin:



$$2\,C_3H_5Br_3 + NH_3 = \left.\begin{matrix}C_3H_4Br\\C_3H_4Br\\H\end{matrix}\right\}N + 4\,HBr$$

welches dann durch weitere Abspaltung von Bromwasserstoff in Picolin übergeht:



$$C_6H_9Br_2N = C_6H_7N + 2\,HBr$$

Durch Behandlung mit Natrium entsteht neben anderen Producten das ölförmige und bei 260° siedende Dipicolin, $C_{12}H_{14}N_2$.

Wird Picolin mit Aethyljodid erwärmt, so verbindet es sich damit zu Picolinäthylammoniumjodid, $N(C_6H_7.C_2H_5)J$, welches mit Silberoxid und Wasser behandelt eine stark alkalische Lösung des Hydroxides, $\left.\begin{matrix}NC_6H_7.C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$, giebt, die beim Eindampfen die Base als amorphe, zerfliessliche Masse zurücklässt.

Dem Picolin sehr ähnlich ist das bei 154° siedende Lutidin.

Collidin, $C_8H_{11}N$; ist ein farbloses, schwer in Wasser lösliches Oel, das bei 176° siedet und wie Picolin riecht. Diese Base entsteht künstlich, wenn man Aldehydammoniak mit absolutem Weingeist auf 120° bis 130° erhitzt. In dieser Reaction bildet sich wahrscheinlich zuerst Crotonaldehyd, der sich dann mit Ammoniak ganz entsprechend dem Acrylaldehyd umsetzt:



$$1.\quad 2\,C_4H_6O + NH_3 = C_8H_{13}NO + H_2O$$

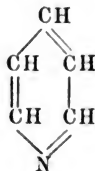


$$2.\quad C_8H_{13}NO = C_8H_{11}N + H_2O$$

Aus Aethylidenchlorid entsteht es durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 160°.

Gegen Aethyljodid u. s. w. verhält es sich gerade wie Picolin.

Die Constitution dieser Basen ist noch wenig aufgeklärt; dieselben enthalten allen Stickstoff an Kohlenstoff gebunden und wahrscheinlich die Kohlenstoffatome unter einander, ähnlich wie bei den aromatischen Körpern; für das letztere spricht die Bildung des Pyridins aus Naphtalin, und diesem Anfangsgliede der Reihe kommt vielleicht folgende Formel zu:



Basen der Chinolinreihe, $C_nH_{2n-11}N$.

Leucolin	C_9H_7N	Chinolin	C_9H_7N
Iridolin	$C_{10}H_9N$	Lepidin	$C_{10}H_9N$
Cryptidin	$C_{11}H_{11}N$	Dispolin	$C_{11}H_{11}N$
		Tetrahirolin	$C_{12}H_{13}N$
		Pentahirolin	$C_{13}H_{15}N$
		Isolin	$C_{14}H_{17}N$
		Ettidin	$C_{15}H_{19}N$
		Validin	$C_{16}H_{21}N$

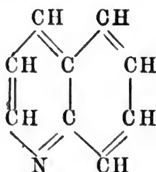
Die in der ersten Reihe enthaltenen Basen sind im Steinkohlentheer enthalten; die der zweiten Reihe bilden sich bei der Destillation von Chinin, Cinchonin, Strychnin und anderer Alkaloïde mit Aetzkali.

Chinolin, C_9H_7N, ist eine farblose, bei 220° siedende Flüssigkeit, die durchdringend aromatisch riecht und sich mit Säuren zu krystallisirenden und leicht löslichen Salzen verbindet. Mit rauchender Schwefelsäure liefert es die Chinolinsulfosäure, $C_9H_6N.SO_3H$, die harte, farblose, glänzende Krystalle bildet. Das Baryumsalz ist amorph und in Wasser schwer löslich. Lässt man Bromdämpfe auf Chinolin einwirken, so entsteht Tribromchinolin, $C_9H_4Br_3N$, das zarte, seiden-

artige Krystalle bildet, die nicht in Wasser, aber in Säuren löslich sind; aus der sauren Lösung wird es durch Wasser unverändert gefällt. Das Chinolin ist eine tertiäre Aminbase und verbindet sich leicht mit den Alkoholjodiden. Behandelt man Chinolinamylammoniumjodid, $NC_9H_7.C_5H_{11}J$, mit Aetzkali, so entsteht ein schön blauer Farbstoff, das Cyanin, $C_{28}H_{35}N_2J$, das in prachtvoll, grün metallisch glänzenden Tafeln krystallisirt, die in Wasser unlöslich sind und sich in Weingeist mit schön blauer Farbe lösen. Das homologe Lepidin giebt einen ähnlichen Farbstoff, $C_{30}H_{39}N_2J$. Ein Gemenge beider wurde früher zum Färben von Seide benutzt, ist aber, da es im Lichte sehr unbeständig ist, durch das Anilinblau verdrängt worden.

Das isomere Leucolin unterscheidet sich vom Chinolin dadurch, dass es bei 238° siedet und mit Amyljodid und Aetzkali keinen blauen Farbstoff bildet.

In seinem ganzen chemischen Verhalten zeigt das Chinolin grosse Aehnlichkeit mit Pyridin; und es erscheint daher nicht unwahrscheinlich, dass es sich durch Vertretung von CH durch N ebenso vom Naphtalin ableitet, wie das Pyridin vom Benzol und demnach folgende Constitution hat:



Die übrigen Basen sind dem Chinolin ähnliche Flüssigkeiten.

Alkaloïde.

Viele Pflanzen, namentlich solche, die durch Heilkraft oder Giftigkeit ausgezeichnet sind, enthalten als wirksamen Bestandtheil stickstoffhaltige Basen, die man Alkaloïde genannt hat. Einige wenige haben grosse Aehnlichkeit mit Aminbasen, sind sauerstofffrei und flüchtig; die meisten aber sind feste, sauerstoffhaltige Körper, die sich beim Erhitzen zersetzen.

Fast alle sind wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich, schmecken intensiv bitter, reagiren alkalisch und vereinigen sich direct mit Säuren, wie Ammoniak. Ihre Chlorhydrate verbinden sich mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid u. s. w. zu meist schön krystallisirenden Doppelsalzen.

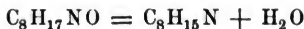
Aus ihren Lösungen werden die Alkaloïde gefällt durch Tannin, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Metawolframsäure und Kaliumquecksilberchlorid; diese Niederschläge werden durch Alkalien unter Abscheidung der Base zersetzt, und man benutzt daher diese Reactionen häufig zur Darstellung oder zum Nachweis dieser Verbindungen.

Coniin, $\left.\begin{matrix} C_8\overset{II}{H}_{14} \\ H \end{matrix}\right\} N$, findet sich im Schierling (*Conium maculatum*) am reichlichsten in den reifen Samen, die man mit verdünnter Natronlauge destillirt, das Destillat mit Schwefelsäure neutralisirt und zur Syrupsconsistenz eindampft. Den Rückstand destillirt man mit concentrirter Natronlauge, wobei das Coniin als farbloses Oel übergeht, welches das specifische Gewicht 0·89 hat und bei 163·5° siedet. Es riecht betäubend widerlich, schmeckt ekelhaft scharf und ist in Wasser etwas löslich; diese Lösung trübt sich beim Erwärmen, da das Coniin sich leichter in kaltem, als in warmem Wasser löst. Es ist eine einsäurige Base; an der Luft färbt es sich braun und zersetzt sich unter Ammoniakbildung; ebenso verhalten sich die Auflösungen seiner Salze. Oxydirende Körper führen es in Buttersäure über. Das Coniin ist synthetisch aus Butyrylaldehyd erhalten worden; durch Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf dieses Aldehyd bildet sich unter Austritt von Wasser das basische Dibutyraldin:



$$2\,C_4H_8O + NH_3 = C_8H_{17}NO + H_2O$$

Destillirt man dasselbe, so tritt wieder Wasser aus und es entsteht Coniin neben anderen, ebenfalls zum Theil basischen Verbindungen:



$$C_8H_{17}NO = C_8H_{15}N + H_2O$$

Leitet man Stickstofftrioxid in Coniin, so wird es absorbirt und es entsteht ein gelber Syrup, der mit Wasser in Salpetersäure und Azoconydrin, $C_8H_{16}(NO)N$, zerfällt, ein hellgelbes Oel, das durch Wasserstoff im Entstehungszustande wieder in Coniin übergeht:



$$C_8H_{16}(NO)N + 2H_2 = C_8H_{15}N + H_2O + NH_3$$

Erwärmt man das Azoconydrin mit Phosphorpentoxid, so zerfällt es in Stickstoff, Wasser und Conylen, C_8H_{14}, eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 126° siedet. Dieser dem Acetylen homologe Kohlenwasserstoff verbindet sich mit Brom zu Conylendibromid, $C_8H_{14}Br_2$, eine schwere, ölige Flüssigkeit, die widerlich senfartig riecht. Das Conylen ist das zweiwerthige Radical des Coniins, $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\H\end{matrix}\right\}N$.

Methylconiin, $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\CH_3\end{matrix}\right\}N$, wird erhalten, wenn man Coniin mit Methyljodid erwärmt und das gebildete Jodid mit Natronlauge destillirt. Es ist eine dem Coniin ähnliche Flüssigkeit und findet sich manchmal im Schierling fertig gebildet enthalten. Mit Methyljodid vereinigt es sich zu krystallinischem Coniindimethylammonium-Jodid, $NC_8H_{14}(CH_3)_2J$, aus dem feuchtes Silberoxid das ätzende, alkalische Hydroxid abscheidet.

Conydrin, $C_8H_{17}NO$. Diese mit Dibutyraldin isomere Base kommt neben Coniin im Schierling vor und bildet farblose, iridisirende Krystallblätter. Es schmilzt bei 120·6° und siedet bei 225°, sublimirt aber schon bei viel niederer Temperatur. Erhitzt man es mit Phosphorpentoxid, so zerfällt es in Coniin und Wasser. Stickstofftrioxid ist ohne Einwirkung darauf. Mit Säuren verbindet es sich zu Salzen, von denen einige gut krystallisiren.

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$, kommt in den Samen und Blättern der verschiedenen Tabackarten vor. Schlechtere Tabacke enthalten oft gegen 8 Proc., Havannataback gewöhnlich nur 2 Proc. Zu seiner Gewinnung werden Tabacksblätter wiederholt mit warmem, schwefelsäurigem Wasser ausgezogen, der Auszug wird bis zur Hälfte eingedampft, mit Aetzkali destillirt und dem Destillat das Nicotin durch Schütteln mit Aether entzogen. Beim Verdampfen des Aethers bleibt unreines Nicotin zurück, das man in einem Wasserstoffstrome über Aetzkalk destillirt.

Es ist ein farbloses Oel, riecht in der Kälte schwach nach Taback, beim Erwärmen widerlich stechend. Es hat das specif. Gewicht 1·048 und siedet unter Zersetzung gegen 250°; im Wasserstoffstrome destillirt es ohne Zersetzung schon unter 200°. Es ist eine zweisäurige Base; seine Salze krystallisiren

nur schwierig. Das Nicotin ist ein tertiäres Diamin; mit Aethyljodid verbindet es sich zu Nicotindiäthylammoniumjodid, $N_2C_{10}H_{14}.(C_2H_5)_2J_2$, aus dem feuchtes Silberoxid das alkalisch ätzende Hydroxid, $\left.\begin{matrix} N_2C_{10}H_{14}(C_2H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$, abscheidet. Mit Brom bildet es die Verbindung $C_{10}H_{12}Br_2N_2.Br_2.HBr$, das in hellrothen Prismen krystallisirt und mit Wasser gekocht unter Abgabe von Brom in Bromwasserstoff-Dibromnicotin, $C_{10}H_{12}Br_2N_2.HBr$, übergeht; aus dieser Verbindung scheidet Ammoniak das Dibromnicotin ab, welches aus heissem Wasser in langen, farblosen Nadeln krystallisirt.

Wird Nicotin mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt, so entsteht Pyridincarbonsäure, $C_5H_4.CO.OH$, welche mit Aetzkalk erhitzt in Pyridin, C_5H_5N, und Kohlendioxid zerfällt.

Sparteïn, $C_{15}H_{26}N_2$, findet sich in der Besenginster (*Spartium scoparium*); man erhält es, indem man die zerschnittene Pflanze mit schwefelsäurehaltigem Wasser auszieht, den Auszug eindampft und mit Natronlauge destillirt. Das Destillat wird mit Salzsäure neutralisirt und der zur Trockne eingedampfte Rückstand mit festem Aetzkali destillirt. Das Sparteïn ist ein farbloses Oel, das bei 228° siedet und bitter schmeckt. Es ist eine zweisäurige, tertiäre Aminbase.

Alkaloïde des Opiums.

Das Opium ist der eingetrocknete Milchsaft der Samenkapseln des Mohns (*Papaver somniferum*) und wird in grosser Menge in Kleinasien, der Türkei, Aegypten und Indien bereitet. Das beste ist das Opium von Smyrna, welches 10 bis 15 Proc. Morphin enthält. Im Opium kommen verschiedene Basen vor, von denen die folgenden am besten untersucht sind:

Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$	Narcotin	$C_{22}H_{23}NO_7$
Codeïn	$C_{18}H_{21}NO_3$	Cryptopin	$C_{23}H_{25}NO_5$
Thebaïn	$C_{19}H_{21}NO_3$	Narceïn	$C_{23}H_{29}NO_9$
Papaverin	$C_{20}H_{21}NO_4$		

Unter diesen kommen nur Morphin und Narcotin in grösserer Menge vor. Das Opium ist ein sehr geschätztes Arzneimittel, das in kleiner Gabe beruhigend und krampfstillend wirkt,

obgleich es Puls und Herzschlag beschleunigt. In grosser Menge wirkt es als narcotisches Gift, erzeugt Betäubung und vollständige Erschlaffung aller willkürlichen Bewegung, Bewusstlosigkeit und endlich Tod. Am heftigsten wirkt das Thebaïn, dann Narceïn, Papaverin, Codeïn, Morphin und Narcotin. Dieselben sind alle tertiäre Aminbasen.

Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$. Um dasselbe darzustellen, wird der wässerige Auszug des Opiums mit Calciumchlorid versetzt, um die Meconsäure als Calciumsalz zu fällen. Das Filtrat wird durch Abdampfen concentrirt und längere Zeit stehen gelassen, so lange noch die salzsauren Salze des Morphins und Codeïns auskrystallisiren. Beide Basen trennt man, indem man die wässerige Lösung der Salze mit Ammoniak versetzt, durch welches nur Morphin gefällt wird.

Das Morphin ist in 1000 Theilen kalten und 500 Theilen kochenden Wassers löslich; aus weingeistiger Lösung krystallisirt es in kleinen, glänzenden Prismen. In Aether und Chloroform ist es unlöslich, aber leicht löslich in Kalilauge. Beim Erhitzen verliert es sein Krystallwasser und schmilzt; beim Erkalten erstarrt es zu einer krystallinischen Masse.

Es ist eine einsäurige Base; die Chlorwasserstoffverbindung $C_{17}H_{19}NO_3.HCl + 3H_2O$ bildet feine Prismen und löst sich leicht in Weingeist und siedendem Wasser; weniger leicht ist es in kaltem Wasser löslich; ähnlich demselben ist das Sulfat, $(C_{17}H_{19}NO_3)_2SO_4H_2 + 5H_2O$. Das Acetat krystallisirt schlecht und ist in Wasser sehr löslich.

Setzt man Ferridchlorid zu einer Lösung von Morphin oder eines neutralen Salzes, so entsteht eine dunkelblaue Färbung. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit schmutzig rother Farbe gelöst; setzt man dazu einen Tropfen Salpetersäure, so färbt sich die Lösung tief blutroth. Erhitzt man Morphin mit Alkalien, so zersetzt es sich unter Entweichen von Methylamin.

Das Morphin und seine Salze sind narcotische Gifte; in kleiner Dose wirken sie beruhigend und schlafstillend.

Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2$. Diese Base bildet sich, wenn man Morphin mit einem grossen Ueberschusse von rauchender Salzsäure mehrere Stunden auf 150° erhitzt:



$$C_{17}H_9NO_3 = C_{17}H_{17}NO_2 + H_2O$$

Aus dem salzsauren Salze fällt Natriumbicarbonat die freie

Base als weisse amorphe Masse, die sich an der Luft rasch grün färbt; sie ist leichter in Wasser löslich als Morphin und wird auch von Aether reichlich gelöst. Das durch Oxydation grün gewordene Apomorphin löst sich in Aether mit prächtiger Rosapurpurfarbe und in Chloroform mit violetter Färbung.

Die physiologischen Wirkungen des Apomorphins sind ganz verchieden von denen des Morphins. Schon in sehr kleiner Dose bewirkt es rasches Erbrechen und Abgespanntheit, die schnell vorübergeht ohne üble Folgen zu hinterlassen.

Oxymorphin oder Pseudomorphin, $C_{17}H_{19}NO_4$, bildet sich, wenn man Morphinhydrochlorat mit einer Lösung von Silbernitrit erwärmt und ist manchmal auch im Opium enthalten. Es ist ein glänzend krystallinisches Pulver, das in Wasser, Weingeist, Aether und Chloroform unlöslich ist. In ätzenden Alkalien ist es löslich; mit Eisenchlorid färbt es sich blau wie Morphin. Es ist eine einsäurige Base, deren Salze in Wasser wenig löslich sind.

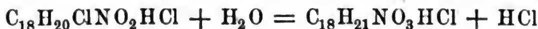
Codeïn oder Methylmorphin, $C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3$, erhält man aus der ammoniakalischen Mutterlauge des Morphins, indem man sie abdampft und dann das Codeïn durch concentrirte Natronlauge fällt, es krystallisirt in durchsichtigen Octaëdern. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber leicht in kochendem, sowie in Weingeist, Aether und Ammoniak; in Kalilauge löst es sich nicht.

Erhitzt man es mit überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade, so bildet sich Chlorocodid, $C_{18}H_{20}ClNO_2$:



$$C_{18}H_{21}NO_3 + HCl = H_2O + C_{18}H_{20}ClNO_2$$

Die aus dem chlorwasserstoffsauren Salze gefällte Base bildet eine schneeweisse Masse, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Erhitzt man das Hydrochlorat mit Wasser auf 140°, so entsteht wieder Codeïn, unter Austritt von Salzsäure:



$$C_{18}H_{20}ClNO_2HCl + H_2O = C_{18}H_{21}NO_3HCl + HCl$$

Wird es aber mit Salzsäure unter Druck erhitzt, so bilden sich Methylchlorid und Apomorphin:



$$C_{18}H_{20}ClNO_2 = CH_3Cl + C_{17}H_{17}NO_2$$

Narcotin, $C_{22}H_{23}N_2O_7$. Dasselbe bleibt in der Mutterlauge des salzsauren Morphins und Codeïns zurück und wird daraus durch Ammoniak gefällt. Um es von Papaverin und Thebaïn zu befreien, wird es mit concentrirter Kalilauge zu-

sammengerieben, mit Wasser gewaschen und aus Weingeist wiederholt umkrystallisirt, wobei die zwei anderen Basen in Lösung bleiben. Man erhält es so in farblosen glänzenden Prismen, ohne Geschmack, die bei 170° schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Es ist eine einsäurige Base, deren Salze schlecht krystallisiren; es wirkt nur schwach narcotisch. Das Narcotin enthält drei Methylgruppen; ersetzt man es mit Wasser auf 250°, so bildet sich Trimethylamin. Wird es mit einem Ueberschusse von Salzsäure kurze Zeit erhitzt, so bildet sich unter Austritt von Methylchlorid eine neue Base, Dimethylnornarcotin, $C_{21}H_{21}NO_7$; beim langen Erhitzen tritt wieder Methylchlorid aus unter Bildung von Methylnarcotin, $C_{20}H_{19}NO_7$, und beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure bilden sich 3 Molecüle Methyljodid und Nornarcotin, $C_{19}H_{17}NO_7$.

Ueber 200° erhitzt spaltet sich das Narcotin zu Meconin, $C_{10}H_{10}O_4$, und Cotarnin, $C_{12}H_{13}NO_3$; oxydirende Körper verwandeln es in Opiansäure, $C_{10}H_{10}O_5$, und Cotarnin.

Cotarnin, $C_{12}H_{13}NO_3$, erhält man leicht, wenn man Narcotin mit sehr verdünnter Salpetersäure gelinde erwärmt. Es ist eine einsäurige Base und krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung in farblosen Prismen. Erhitzt man es längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure, so entstehen Cotarninsäure, $C_{11}H_{12}O_5$, und Methylamin. Bei Anwendung stärkerer Salpetersäure wird es zu Apophyllensäure, $C_8H_7NO_4$, oxydirt.

Meconin, $C_{10}H_{10}O_4$, ist auch schon fertig gebildet im Opium enthalten. Es krystallisirt aus kochendem Wasser in glänzenden farblosen Prismen. Mit Säuren bildet es unter Austritt von Wasser ätherartige Verbindungen.

Opiansäure, $C_{10}H_{10}O_5$, krystallisirt in feinen farblosen Prismen und ist wenig in Wasser löslich. Mit Kalilauge erhitzt liefert sie Meconin und Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6$, und oxydirende Körper führen sie vollständig in Hemipinsäure über; diese Verbindung zeigt demnach das Verhalten eines Aldehydes.

Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6$, krystallisirt in grossen vierseitigen Prismen, die bei 180° schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erwärmt,

entstehen Oxalsäure, Methyljodid und zwei isomere Säuren $C_{14}H_{10}O_8$:



$$2\,C_{10}H_{10}O_6 + 4\,HJ = 4\,CH_3J + C_2H_2O_4 + C_{14}H_{10}O_6$$

Die Opinsäure, $C_{14}H_{10}O_6$, bildet farblose glänzende Prismen, ist in Wasser löslich und ist eine starke Säure. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid lila gefärbt.

Die damit isomere Isopinsäure (oder Hypogallussäure) ist leichter in Wasser löslich und krystallisirt in kleinen zu Warzen verwachsenen Nadeln. Ihre Lösung wird selbst bei grosser Verdünnung von Eisenchlorid tiefblau gefärbt.

Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3$. Zur Gewinnung dieser Base benutzt man die bei der Reinigung des Narcotins erhaltenen Mutterlauge, aus deren man den Alkohol abdestillirt, den Rückstand mit heisser Essigsäure behandelt und die Lösung mit Bleiessig versetzt, wodurch das Papaverin gefällt wird, während das Thebaïn in Lösung bleibt; das Blei wird durch Schwefelwasserstoff gefällt und dann die Base mit Ammoniak gefällt. Es krystallisirt aus Weingeist in glänzenden quadratischen Tafeln und ist sehr giftig, schon in kleiner Gabe Starrkrampf erzeugend. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe.

Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$. Diese Base erhält man aus dem Bleiniederschlag durch Auskochen mit Weingeist, Verdunsten der Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit Salzsäure. Aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung scheidet sich nach einigen Tagen das schwer lösliche salzsaure Papaverin ab. Die freie Base, die in Wasser unlöslich ist, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen; durch concentrirte Schwefelsäure wird es blau gefärbt; auf Zusatz von etwas Salpeter geht die Farbe in Grün über.

Narceïn, $C_{23}H_{29}NO_9$. Die ammoniakalische Lösung, welche bei der Abscheidung der anderen Basen erhalten wird, enthält diese Verbindung, die man dadurch isolirt, dass man mit Bleiacetat fällt und aus dem Filtrat mit Schwefelsäure das Blei entfernt, mit Ammoniak versetzt und dann eindampft. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich das Narceïn krystallinisch ab. Es ist in heissem Wasser und Weingeist leicht löslich. Es wirkt stark narcotisch und erzeugt schon in kleiner Gabe ruhigen Schlaf.

Cryptopin, $C_{23}H_{25}NO_5$, findet sich nur in sehr geringer

Menge im Opium; aus siedendem Weingeist krystallisirt es in mikroskopischen sechsseitigen Tafeln. Seine Salze schmecken anfangs bitter und dann pfefferminzartig kühlend. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt die Base eine tiefblaue Färbung, die auf Salpeterzusatz in Orangegelb übergeht.

Basen des Schöllkrautes.

Im Schöllkraute (*Chelidonium majus*) finden sich folgende zwei Basen.

Chelerythrin, $C_{19}H_{17}NO_4$, kommt auch in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* und der Wurzel von *Glauceum luteum* vor. Es ist in Wasser unlöslich; aus Weingeist krystallisirt es in warzigen Krystallen. Es schmeckt brennend scharf, ist giftig; sein Staub erregt heftiges Niesen. Seine rothgefärbten Salze lösen sich in Wasser mit rothgelber Farbe.

Chelidonin, $C_{19}H_{17}N_3O_3 + H_2O$, bildet farblose glasglänzende Tafeln, ist in Weingeist, aber nicht in Wasser löslich, schmeckt bitter und ist nicht giftig. Seine Salze sind farblos.

Basen der Strychnosarten.

Die Krähenaugen oder Samen von *Strychnos Nux vomica* und die Ignatiusbohnen von *Strychnos Ignatius* enthalten zwei äusserst giftige Alkaloïde.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, kommt vorwiegend in den Ignatiusbohnen vor, die gegen $1^1/_2$ Proc. enthalten. Aus den Krähenaugen erhält man es durch Auskochen der gepulverten Samen mit verdünntem Weingeist. Aus dem Auszug wird der Alkohol abdestillirt; der Rückstand wird mit Bleiacetat versetzt, um fremde Stoffe zu entfernen und das Filtrat, nachdem man mit Schwefelwasserstoff das Blei entfernt hat, verdampft und die Alkaloïde mit gebrannter Magnesia ausgefällt. Der getrocknete Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht und die Lösung eingedampft; beim Erkalten krystallisirt der grössere Theil des Strychnins aus. Es bildet farblose rhombische

Prismen, schmeckt äusserst bitter und ist in Wasser wenig löslich, leichter in verdünntem Weingeist und sehr leicht in Chloroform; in absolutem Alkohol und in Aether ist es unlöslich. Seine Salze krystallisiren gut und sind in Wasser löslich; sie schmecken ebenfalls intensiv bitter und sind äusserst giftig. In kleiner Gabe werden sie als Arzneimittel gegeben, in grösserer Menge erzeugen sie heftige Nervenzuckungen, Starrkrampf und Tod.

Als Antidote dienen Morphin, Atropin und Chloralhydrat.

Die kleinste Spur Strychnin kann leicht entdeckt werden; es löst sich nämlich in concentrirter Schwefelsäure farblos auf; auf Zusatz von Kaliumbichromat färbt sich die Lösung intensiv purpurblau; die Färbung verändert sich bald in Roth und Gelb.

Das Strychnin ist ein tertiäres Amin und verbindet sich mit Methyljodid zu Strychninmethylammoniumjodid, aus dem durch feuchtes Silberoxid das Hydroxid, $\left.\begin{matrix} C_{21}H_{22}N_2O_2CH_3N \\ H \end{matrix}\right\} O$, abgeschieden wird; dasselbe schmeckt nicht bitter und wirkt, wie auch seine Salze, innerlich genommen, nicht giftig; aber bei subcutaner Einspritzung erzeugt es Lähmung wie Curare (siehe unten).

Vermischt man eine Strychninlösung mit einer alkoholischen Schwefelammoniumlösung, so scheiden sich orangerothe Nadeln, $C_{21}H_{22}N_2O_2 + H_2S_3$, aus. Durch Schwefelsäure werden sie zersetzt, wobei sich Wasserstofftrisulfid, H_2S_3, als farbloses Oel ausscheidet.

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$. Diese Base, welche mit Strychnin in den Samen von *Strychnos Nux vomica* vorkommt, findet sich noch in der Rinde dieses Baumes (der falschen Angosturarinde) für sich; man erhält es, indem man die Mutterlauge, aus der das Strychnin auskrystallisirt ist, mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt und das leichter lösliche Brucinnitrat von dem schwerer löslichen Brucinsalz durch Krystallisation trennt. Das Brucin krystallisirt in farblosen Prismen, die an der Luft verwittern. Es ist leichter löslich als Strychnin, schmeckt bitter und wirkt dem Strychnin ähnlich, doch weniger heftig. Durch Salpetersäure wird es roth gefärbt, beim Erwärmen wird die Lösung gelb und auf Zusatz von Zinndichlorid färbt sie sich intensiv violett. Mit Schwefelsäure und Braunstein erwärmt entwickelt es Methylalkohol;

bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure entweicht Methylnitrat und es entstehen Oxalsäure und Cacotelin, $C_{20}H_{22}(NO_2)_2O_2O_5$, eine schwache Base, die in gelben Krystallen auftritt. Das Brucin ist ebenfalls eine tertiäre Base; die Salze des Brucinmethylammoniums wirken ähnlich wie die des Strychninmethylammoniums, doch schwächer.

Curarin, $C_{10}H_{15}N$, ist der wirksame Bestandtheil des Curare oder indianischen Pfeilgiftes, welches aus dem Milchsafte von Strychnosarten bereitet wird. Es bildet farblose Krystalle und schmeckt sehr bitter. Ein Milligramm in wässeriger Lösung unter die Haut eines Kaninchens gespritzt erzeugt rasch Lähmung und nach kurzer Zeit den Tod.

Basen der Chinaarten.

Die Rinde der Chinabäume (Cinchonaarten), welche in Südamerika am östlichen Abhange der Anden einheimisch sind und auch in Indien und Java cultivirt werden, enthalten mehrere Alkaloïde an Chinasäure gebunden, unter denen Chinin und Cinchonin die wichtigsten sind. Die Calisagarinde (*China regia*) enthält 2 bis 3 Proc. Chinin und 0·2 bis 0·3 Cinchonin und *China Huanoko* gegen 2 Proc. Chinin und 0·8 Proc. Cinchonin. Sowohl Chinin als Cinchonin lassen sich in zwei isomere Modificationen überführen; diese Umsetzungen scheinen schon zum Theil beim Trocknen der Rinde vor sich zu gehen; andere Alkaloïde, wie Aricin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, und Paytin, $C_{21}H_{24}N_2O$, kommen nur in gewissen Sorten vor.

Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + H_2O$, wird hauptsächlich aus *China regia* gewonnen; die gepulverte Rinde wird mit sehr verdünnter Salzsäure ausgezogen und aus der Lösung die Basen mit Sodalösung gefällt. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag mit kochendem Weingeist ausgezogen, der Auszug mit Schwefelsäure neutralisirt und der Alkohol abdestillirt. Aus dem Rückstand krystallisirt schwefelsaures Chinin, welches durch Behandeln mit Knochenkohle und Umkrystallisiren gereinigt wird.

Aus seinen Salzlösungen fällt Ammoniak das Chinin als weisses Pulver. Es ist in 900 Theilen kalten Wassers löslich, ziemlich leicht in Aether und leicht in Alkohol; aus seinen

Lösungen scheidet es sich undeutlich krystallinisch ab. Beim Erwärmen giebt es Wasser ab und schmilzt zu einer harzartigen Masse. Es ist eine zweisäurige, tertiäre Aminbase; die basischen Salze sind schwer in Wasser löslich und neutral, die normalen sind leicht löslich und reagiren sauer; sie schmecken alle, wie das Chinin selbst, intensiv bitter.

Das wichtigste Chininsalz ist das basische Sulfat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2, H_2SO_4 + 7\frac{1}{2}H_2O$. Es krystallisirt in langen, glänzenden Nadeln; das im Handel vorkommende ist eine theilweise verwitterte, aus feinen Nadeln bestehende lockere Masse. Es löst sich in 780 Theilen kalten Wassers, leichter in kochendem und in Alkohol, sowie auch in verdünnter Schwefelsäure zu einer schön blau fluorescirenden Flüssigkeit. Beim Erhitzen schmilzt es, wird dann roth und verkohlt zuletzt. Wird es in Essigsäure gelöst und eine Lösung von Jod in Weingeist zugesetzt, so scheiden sich grosse, dünne Tafeln ab, die im durchfallenden Lichte fast farblos, im auffallenden prächtig grün metallglänzend erscheinen und das Licht wie eine Turmalinplatte polarisiren. Dieselben haben die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4.J_2$ und werden unter dem Namen Herapathit zu optischen Versuchen verwendet. Das Salz $C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4 + 7H_2O$ krystallisirt in durchsichtigen, vierseitigen Prismen, ist leicht in Wasser löslich und reagirt sauer. Chininhydrochlorat, $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Mit Salzsäure vereinigte es sich zu dem schwierig krystallisirenden $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCl$, welche von Wasser in freie Salzsäure und die vorige Verbindung zerlegt wird. Platinchlorid fällt aus seiner Lösung $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCl + PtCl_4 + H_2O$ als hellgelben Niederschlag, der nach einiger Zeit sich in orangerothe Krystalle verwandelt.

Die Lösungen des Chinins drehen die Polarisationsebene nach links; versetzt man die Lösungen eines seiner Salze mit Chlorwasser und fügt sodann einen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, so färben sie sich schön grün. Setzt man nach Zusatz von Chlorwasser Kaliumferrocyanid und dann Chlorwasser hinzu, so tritt eine tiefrothe Färbung ein.

Das Chinin und seine Salze sind ausgezeichnete Heilmittel, die namentlich fiebervertreibend wirken.

Chinidin und Chinicin. Die erstere dieser zwei mit Chinin isomeren Basen bleibt in den Mutterlaugen bei der

Darstellung von Chininsulfat zurück und ist neben Cinchonidin in dem unter dem Namen Chinoïdin im Handel vorkommenden harzartigen Körper enthalten. Man gewinnt es daraus, indem man mit Aether extrahirt, den Auszug durch Destillation vom Aether befreit, den Rückstand in Schwefelsäure löst, in der Wärme mit Ammoniak sättigt und durch Seignettesalz die weinsauren Salze der zwei Basen fällt. Setzt man zu deren verdünnten Lösung Kaliumjodid, so schlägt sich Chinidinhydrojodat nieder, aus dem man mit Ammoniak die Base abscheidet. Das Chinidin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O$, krystallisirt in grossen Prismen, die an der Luft verwittern, es ist in Wasser wenig, in Weingeist leicht löslich, wirkt fiebervertreibend und giebt mit Chlorwasser und Ammoniak die Chininreaction, ist aber rechtsdrehend.

Werden Chinin oder Chinidin mit Wasser und Schwefelsäure befeuchtet und dann längere Zeit auf 130^0 erhitzt, so verwandeln sie sich in das harzähnliche Chinicin, welches schwach rechtsdrehend ist.

Cinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O$. Das Cinchonin lässt sich leicht von Chinin trennen, da es nur wenig in Weingeist löslich ist (1 Theil erfordert 30 Theile kochenden Alkohols) und in Aether und Wasser sich fast nicht löst. Es krystallisirt in glänzenden Nadeln, seine Lösung dreht die Polarisationsebene nach Rechts. Die Cinchoninsalze haben grosse Aehnlichkeit mit denen des Chinins, sind aber leichter in Wasser und Weingeist lölich. Mit Chlorwasser und Ammoniak geben sie einen gelblichen Niederschlag.

Das Cinchonin wirkt nur schwach fiebervertreibend und wird deshalb in der Medicin wenig benutzt.

Bringt man Brom und Cinchonin in der Kälte zusammen, so entsteht Bromcinchonin, $C_{20}H_{23}BrNO$, welches sich durch Einwirkung von Aetzkali in das dem Chinin isomere Oxycinchonin, $C_{20}H_{23}(OH)NO$, verwandelt, das in Aether und Wasser unlöslich ist.

Cinchonidin und Cinchonicin. Von diesen dem Cinchonin isomeren Basen findet sich die erstere im Chinoïdin; sie wirkt linksdrehend. Erhitzt man sie oder Cinchonin mit Schwefelsäure und Wasser befeuchtet auf 130^0, so verwandeln sie sich in das harzähnliche, schwach rechtsdrehende Cinchonicin.

Mit concentrirter Kalilauge erhitzt geben die Chinabasen Chinolin und dessen Homologe.

Basen der Veratrumarten.

Veratrin, $C_{32}H_{52}N_2O_8$, ist im Samen von *Veratrum Sabadilla* und der Wurzel von *Veratrum album* enthalten. Es krystallisirt in Prismen, die an der Luft zu einem weissen Pulver verwittern, das bei 115° schmilzt und harzähnlich erstarrt. In Weingeist und Aether ist es löslich, in Wasser fast unlöslich. Es ist sehr giftig und sein Staub erzeugt heftiges Niesen. Es ist eine einsäurige Base. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich auf zu einer gelblichen, nach und nach intensiv blutroth werdenden Flüssigkeit.

Jervin, $C_{30}H_{46}N_2O_3$, kommt nur in *Veratrum album* vor. Es krystallisirt in farblosen Prismen. Von Veratrin lässt es sich leicht trennen, da seine Salze viel schwieriger in Wasser löslich sind.

Basen von *Berberis vulgaris*.

Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4$, kommt auch in der Colombowurzel (*Cocculus palmatum*), in der Wurzel von *Hydrastis Canadensis* und verschiedenen anderen Pflanzen vor. Es bildet gelbe Nadeln, die 5 Molecüle Krystallwasser enthalten, ist in Wasser und Weingeist löslich und schmeckt stark bitter. Seine gelb gefärbten Salze sind in Wasser löslich und werden aus der Lösung durch Säuren gefällt.

Behandelt man es mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, so verwandelt es sich in das farblose Hydroberberin, $C_{20}H_{21}NO_4$, das aus weingeistiger Lösung in diamantglänzenden Krystallen erhalten wird.

Oxyacanthin findet sich neben Berberin in der Wurzel von *Berberis vulgaris*. Es ist in Wasser unlöslich, aus Weingeist krystallisirt es in farblosen Prismen, die sich im Sonnenlichte gelb färben.

Bebeerin, $C_{19}H_{21}NO_3$, ist in den Rinden von *Nectandra Rodici* (aus Guiana) und *Geoffroya jamaicensis* enthalten. Es ist ein farbloses, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist; seine Lösung schmeckt intensiv bitter und reagirt stark alkalisch. Das Bebeerin wirkt fiebervertreibend.

Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$.

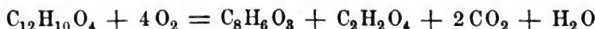
Kommt in den verschiedenen Pfefferarten vor. Aus dem weissen Pfeffer erhält man es durch Ausziehen mit Weingeist, Eindampfen der Lösung und Wiederauflösen des mit Aetzkali versetzten Rückstandes in Weingeist. Beim Verdunsten bleibt unreines Piperin zurück, das man durch Umkrystallisiren reinigt.

Es bildet farblose Prismen, ist geschmack- und geruchlos und in Wasser fast unlöslich. Seine alkoholische Lösung schmeckt scharf nach Pfeffer und reagirt neutral. Es ist eine schwache Base. Mit alkoholischer Kalilösung gekocht zerfällt es unter Aufnahme von Wasser in Piperidin und Piperinsäure.

Piperidin, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\H\end{matrix}\right\}N$, ist eine farblose, in Wasser lösliche Flüssigkeit, die bei 106° siedet. Es ist eine kräftige Base, deren Salze gut krystallisiren. Behandelt man es mit einem Säurechlorid, wie Benzoylchlorid, so entsteht Benzoylpiperidin, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}N$; eine ähnliche Verbindung ist das Piperin, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_{12}H_9O_3\end{matrix}\right\}N$.

Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$, krystallisirt aus heisser alkoholischer Lösung in langen Nadeln, in Wasser ist sie fast unlöslich; sie schmilzt bei 216° und ist eine einbasische Säure. Mit Wasserstoff im Entstehungszustande verbindet sie sich zu Hydropiperinsäure, $C_{12}H_{12}O_4$, farblose, bei 64° schmelzende Nadeln.

Bringt man eine Lösung des Kaliumsalzes der Piperinsäure mit Kaliumpermanganat zusammen, so wird sie zu Piperonal, $C_8H_6O_3$, oxydirt:

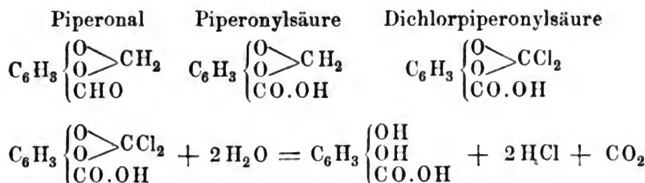


$$C_{12}H_{10}O_4 + 4\,O_2 = C_8H_6O_3 + C_2H_2O_4 + 2\,CO_2 + H_2O$$

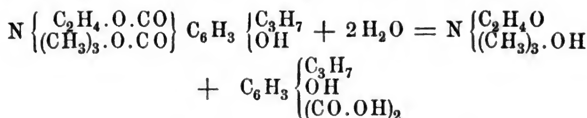
Das Piperonal krystallisirt aus Wasser in langen, durchsichtigen, glänzenden Prismen, riecht sehr angenehm wie Cumarin, schmilzt bei 37° und siedet ohne Zersetzung bei 263°. Es zeigt ganz das Verhalten eines Aldehydes; es verbindet sich mit Natriumbisulfit und wird bei weiterer Einwirkung von Permanganat zu Piperonylsäure oxydirt; mit Natriumamalgam und Wasser zusammengebracht liefert es den Piperonylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O$, farblose, bei 51° schmelzende Krystalle, die ohne Zersetzung flüchtig sind.

Die Piperonylsäure, $C_8H_6O_4$, ist einbasisch und bildet lange, nadelförmige Krystalle, schmilzt bei 228° und ist ohne Zersetzung sublimirbar. Wirkt man darauf mit drei Molecülen Phosphorpentachlorid ein, so entsteht Dichlorpiperonylchlorid, $C_8H_3Cl_2O_3.Cl$, das sich mit Wasser in Dichlorpiperonylsäure und Salzsäure umsetzt. Die Dichlorpiperonylsäure liefert mit Wasser gekocht Kohlendioxid, Salzsäure und Protocatechusäure, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\CO.OH\end{matrix}\right.$.

Aus den Reactionen des Piperonals und der Piperinsäure lassen sich mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende Constitutionsformeln ableiten:



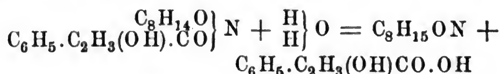
Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5$, kommt als Sulfocyanat im weissen Senfsamen vor; dieses Salz kann aus dem durch Auspressen vom fetten Oel befreiten Samen mit Weingeist ausgezogen werden und bildet eine lockere, aus Nadeln bestehende Krystallmasse. Das freie Sinapin ist nicht bekannt, da es sich schnell zersetzt; beim Kochen seiner Salze zerfällt es in Cholin (siehe Seite 237) und Sinapinsäure, $C_{11}H_{12}O_5$, eine zweibasische Säure, die aus kochender wässeriger Lösung in kleinen farblosen Prismen krystallisirt. Die Constitution des Sinapins und seine Zersetzung lässt sich wie folgt darstellen:



$$N \left\{ \begin{matrix} C_2H_4.O.CO \\ (CH_3)_3.O.CO \end{matrix} \right\} C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} C_3H_7 \\ OH \end{matrix} \right. + 2\,H_2O = N \left\{ \begin{matrix} C_2H_4O \\ (CH_3)_3.OH \end{matrix} \right.$$

$$+ \; C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} C_3H_7 \\ OH \\ (CO.OH)_2 \end{matrix} \right.$$

Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$, kommt in *Atropa Belladonna* und *Datura Stramonium* vor. Man stellt es aus der blühenden *Belladonna* dar, indem man deren ausgepressten Saft auf 90° erwärmt, das Filtrat mit Kalilauge versetzt und mit Chloroform schüttelt. Die Chloroformlösung hinterlässt beim Verdampfen die unreine Base, die man durch Umkrystallisiren reinigt. Es krystallisirt in feinen, kleinen Nadeln, ist in Weingeist leicht, schwieriger in kochendem Wasser und noch weniger in kaltem löslich. Es schmeckt ekelhaft bitter und scharf, ist ein heftiges Gift und bewirkt schon in kleinster Menge eine starke Erweiterung der Pupille. Mit Baryt oder Salzsäure erhitzt zersetzt es sich unter Aufnahme von Wasser in Tropasäure (siehe Seite 479) und Tropin, $C_8H_{15}NO$, eine in farblosen Tafeln krystallisirende Base:



$$\left. \begin{matrix} C_8H_{14}O \\ C_6H_5.C_2H_3(OH).CO \end{matrix} \right\} N + \left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O = C_8H_{15}ON + C_6H_5.C_2H_3(OH)CO.OH$$

Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$, ist in den Cocablättern (*Erythroxylon Coca*) enthalten und bildet farblose, monokline Prismen. Es ist wenig in Wasser, leichter in Alkohol und sehr leicht in Aether löslich, schmeckt schwach bitter und reagirt alkalisch. Mit Salzsäure erhitzt nimmt es Wasser auf und zerfällt in Benzoësäure, Methylalkohol und eine neue Base, welche Ecgonin, $C_9H_{15}NO_3 + H_2O$, genannt wird. Dieselbe ist in Wasser leicht löslich, nicht in Aether und wenig in Alkohol; sie krystallisirt in glasglänzenden Prismen:



$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_9H_{13}O_2 \\ C_7H_5O \end{matrix} \left\} \begin{matrix} O \\ \\ N \end{matrix} \right. + 2 \left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O = CH_3.OH + C_7H_6O_2 + C_9H_{15}NO_3$$

Physostigmin, $C_{15}H_{21}N_3O_2$, kommt in den Calarbohnen (von *Physostigma venosum*) vor und bildet eine amorphe Masse, die wenig in Alkohol, leicht in Weingeist löslich ist, und alkalisch reagirt. Es ist äusserst giftig und bewirkt, ins Auge gebracht, eine bedeutende Zusammenziehung der Pupille.

Hyoscyamin, $C_{15}H_{23}NO_3$, ist der giftige Bestandtheil des Bilsenkrautes und krystallisirt in feinen, farblosen Prismen, die, wenn rein, geruchlos sind, im feuchten und noch unreinen Zustande aber widerlich betäubend riechen und scharf schmecken. Es ist sehr giftig und erweitert die Pupille.

Kocht man es mit Barytwasser, so zerfällt es in Hyoscinsäure, $C_9H_{10}O_3$, die isomer mit Phloretinsäure ist, und in Hyoscin, $C_6H_{13}N$, ein krystallinischer Körper, der eine kräftige Base ist.

Emetin findet sich in der Ipecacuanha und ist ein gelbliches Pulver, das schwach bitter schmeckt und schon in kleiner Gabe heftiges Erbrechen erregt.

Aconitin, welches in *Aconitum Napellus* vorkommt, ist ein farbloses Pulver, das scharf bitter schmeckt und äusserst giftig ist.

Colchicin, $C_{17}H_{19}NO_5$, findet sich in der Herbstzeitlose und ist ein amorphes Pulver, das scharf bitter und kratzend schmeckt. Es bewirkt in kleiner Gabe Erbrechen und Abweichen. Es ist eine schwache Base; mit verdünnten Säuren erwärmt verwandelt es sich in das isomere Colchiceïn, das in Nadeln krystallisirt und eine schwache Säure ist.

Harmalin, $C_{13}H_{14}N_2O$, ist in dem Samen von *Peganum Harmala*, einer in den russischen Steppen einheimischen Pflanze, enthalten. Es krystallisirt in farblosen, rhombischen Octaëdern und ist eine einsäurige Base, die gelbgefärbte Salze bildet. Neben dieser Base enthält der Samen noch Harmin, $C_{13}H_{12}N_2O$, das sich auch aus dem Harmalin durch Oxydation bildet und in farblosen Prismen krystallisirt.

Solanin, $C_{43}H_{71}NO_{16}$. Diese schwache Base, welche in verschiedenen Solanumarten, namentlich in den Kartoffelkeimen, vorkommt, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Es ist giftig. Mit verdünnten Säuren gekocht nimmt es drei Molecüle Wasser auf und zerfällt in Solanidin, $C_{25}H_{41}NO$, und Zucker, ist also ein Glycosid. Das Solanidin bildet seideglänzende Nadeln und ist eine stärkere Base, als das Solanin.

Ausser diesen Alkaloïden kennt man noch eine grosse Anzahl anderer, die meistens noch wenig untersucht sind, von denen folgende noch kurz erwähnt werden sollen:

Corydalin, $C_{18}H_{19}NO_4$. In den Wurzeln verschiedener Corydalisarten enthalten, bildet farblose Krystalle, reagirt stark alkalisch und schmeckt bitter.

Delphinin, $C_{24}H_{35}NO_2$, in den Stephanskörnern (*Delphinium Staphisagria*), besitzt einen unerträglich scharfen Geschmack.

Glaucin ist in den Blättern von *Glauceum luteum* enthalten, während in der Wurzel Glaucopikrin neben Chelerythrin vorkommt.

Lycin, $C_5H_{11}NO_2$, findet sich in den Blättern von *Lycium barbarum*. Es ist eine krystallinische, zerfliessliche Masse; besitzt neutrale Reaction und einen scharfen Geschmack.

Monispermin ist in den Kokkelskörnern neben Picrotoxin enthalten.

Cytisin, $C_{20}H_{27}N_3O$, findet sich im Samen von *Cytisus Laburnum* und bildet farblose Krystalle, die bitterlich und kaustisch schmecken; es ist eine sehr kräftige Base.

Pelosin, $C_{18}H_{21}NO_3$. In der Wurzel von *Cissampelos Pareirae* vorkommend, ist eine farblose, amorphe Masse, die süsslich bitter schmeckt und alkalisch reagirt.

Rhoeadin, $C_{21}H_{21}NO_6$, in *Papaver Rhoeas*, kommt auch manchmal im Opium vor; es ist geschmacklos und nicht giftig.

Farbstoffe, Bitterstoffe u. s. w.

Unter diesen Namen fasst man eine grosse Anzahl von hauptsächlich im Pflanzenreich vorkommenden Körpern zusammen, deren Constitution noch unbekannt ist, und von denen hier nur die besser untersuchten erwähnt werden können.

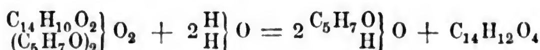
Aloïn, $C_{17}H_{18}O_7$, ist der wirksame Bestandtheil der Aloe; man erhält es daraus, indem man die mit Sand zerriebene Aloe mit kaltem Wasser auszieht und die Lösung im luftverdünnten Raume zur Syrupsconsistenz verdunstet. Das Aloïn scheidet sich dann nach längerem Stehen in kleinen, blassgelben Nadeln aus. Es ist in kaltem Wasser und Weingeist

schwer löslich, schmeckt süsslich bitter, riecht widerlich und schmilzt beim Erwärmen zu einer braunen, beim Erkalten harzartig erstarrenden Masse.

Athamantin, $C_{24}H_{30}O_7$, ein Bestandtheil der unreifen Früchte und der Wurzel von *Athamanta oreoselinum*, krystallisirt in farblosen Prismen; es riecht eigenthümlich ranzig und besitzt einen bitter kratzenden Geschmack. Mit Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff geht es Verbindungen ein. Die Chlorwasserstoffverbindung zerfällt beim Erhitzen in Salzsäure, Valeriansäure und Oreosolon, $C_{14}H_{10}O_3$, farblose, in Wasser unlösliche Krystalle; in Weingeist und Alkalien ist es löslich. Kocht man es mit salzsäurehaltigem Wasser, so geht es in Oreoselin, $C_{14}H_{12}O_4$, über, das in feinen, in Weingeist und Alkalien löslichen Nadeln krystallisirt.

Concentrirte Salpetersäure führt das Athamantin in Trinitroathamantin, $C_{24}H_{27}(NO_2)_3O_4$, über, ein in Wasser unlösliches, gelbes Pulver.

Peucedanin, $C_{24}H_{24}O_6$, findet sich in den Wurzeln von *Peucedanum officinale* und *Imperatorium Obstruthium*; es krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen, ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Angelicasäure und Oreoselin:



$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_{10}O_2\\(C_5H_7O)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left.\begin{matrix}C_5H_7O\\H\end{matrix}\right\}O + C_{14}H_{12}O_4$$

Durch concentrirte Salpetersäure wird es in Dinitropeucedanin, $C_{24}H_{22}(NO_2)_2O_6$, verwandelt; farblose, biegsame, in Wasser unlösliche Krystallblättchen.

Laserpitin, $C_{24}H_{36}O_7$, in der Wurzel von *Laserpitium millefolium* vorkommend, bildet kleine, farblose Prismen, ist in Wasser unlöslich, löslich in Weingeist. Es schmilzt bei 114° und sublimirt bei höherer Temperatur. Mit weingeistiger Kalilösung erhitzt zerfällt es unter Bildung von Angelicasäure und amorphem Laserol, $C_{14}H_{22}O_4$.

Bryonicin, $C_{10}H_7NO_2$, kommt neben Bryonin, einem Glycosid, in der Wurzel von *Bryonia dioïca* vor. Es krystallisirt aus Weingeist in flachen, farblosen Nadeln; in Wasser ist es unlöslich; es besitzt neutrale Reaction, verbindet sich nicht mit Säuren, schmilzt bei 56° und destillirt ohne Zer-

setzung beim stärkeren Erhitzen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe.

Cantharidin, $C_5H_6O_2$, ist der wirksame Bestandtheil der spanischen Fliegen, und kann daraus mit Aether ausgezogen werden. Es krystallisirt in farb- und geruchlosen Tafeln, die in Wasser unlöslich sind. Es schmilzt bei 250° und ist leicht sublimirbar. Mit Alkalien gekocht löst es sich auf unter Bildung krystallisirbarer Salze, wie $C_5H_7KO_3$; Säuren scheiden daraus nicht die Säure $C_5H_8O_3$ aus, sondern dieselbe zerfällt sogleich in Wasser und Cantharidin.

Carotin, $C_{18}H_{24}O$, findet sich in der Form kleiner Krystalle in den Zellen der gelben Rüben abgelagert. Aus Weingeist umkrystallisirt bildet es kleine, rothbraune Würfel; es riecht eigenthümlich veilchenartig. Neben dieser Verbindung enthalten die gelben Rüben noch Hydrocarotin, $C_{18}H_{30}O$, das aus Aether in grossen, farblosen, rhombischen Tafeln krystallisirt.

Chlorophyll. Mit diesem Namen bezeichnet man den grünen Farbstoff der Pflanzen. Derselbe ist in Weingeist, Aether und Salzsäure löslich. Seine Zusammensetzung ist unbekannt; es scheint keinen Stickstoff, aber Eisen als wesentlichen Bestandtheil zu enthalten.

Columbin, $C_{21}H_{22}O_7$, kommt neben Berberin in der Columbowurzel vor und bildet farblose Krystalle, die bitter schmecken.

Curcumin, $C_{10}H_{10}O_3$, der Farbstoff der Curcumawurzel, bildet glänzend gelbe Krystalle, ist in kaltem Wasser unlöslich, wenig in kochendem, leicht in Weingeist. Seine Lösung zeigt grüne Fluorescenz. Durch Salpetersäure wird es zu Oxalsäure oxydirt.

Mit der Lösung des reinen Farbstoffes gefärbtes schwedisches Filtrirpapier wird durch Alkalien braunroth; Säuren verwandeln die braune Färbung wieder in die ursprünglich gelbe. Taucht man das gelbe Curcuminpapier in eine Borsäurelösung, so nimmt es nach dem Trocknen eine orangerothe Färbung an, die durch verdünnte Säuren nicht verändert wird; taucht man es dann in eine alkalische Lösung, so färbt es sich schön blau; die blaue Farbe geht aber bald in schmutzig Grau über. Diese letztere Reaction beruht auf der Bildung

einer eigenthümlichen Verbindung, die man Roscyanin genannt hat. Man erhält dasselbe durch Kochen einer weingeistigen Lösung von Curcumin mit Borsäure und concentrirter Schwefelsäure als feine Nadeln, die grün metallglänzenden Reflex zeigen, in Wasser unlöslich sind und sich in Weingeist mit prächtig rother Farbe lösen. Setzt man zu dieser Lösung einen Tropfen Natronlauge, so färbt sie sich tiefblau; Kalkwasser und Barytwasser erzeugen darin schön blaue Niederschläge. Der Luft ausgesetzt geht die blaue Farbe der Lösung bald in ein schmutziges Grau über.

Helenin, $C_{21}H_{28}O_3$, ist in der Wurzel von *Inula Helenium* enthalten und bildet farblose, vierseitige Prismen, die nicht in Wasser, aber in Weingeist löslich sind. Mit Phosphorpentoxid erhitzt zerfällt es in Kohlendioxid, Wasser und den flüssigen Kohlenwasserstoff Helenen, $C_{19}H_{26}$.

Ivaïn, $C_{24}H_{42}O_3$, findet sich in dem in den Hochalpen wachsenden Wildfräuleinkraut (*Achillea moschata*) und bildet eine gelbe, terpentinähnliche Masse, die nicht in Wasser, aber in Weingeist löslich ist; es riecht eigenthümlich und seine Lösung schmeckt äusserst bitter. Neben diesem Körper enthält die Pflanze noch das flüchtige, ölige, sehr angenehm aromatisch riechende Ivaol, $C_{24}H_{40}O_2$, das bitter und erwärmend schmeckt; ferner Moschatin, $C_{21}H_{27}NO_7$, ein amorphes Pulver, das aromatisch bitter schmeckt, und Achilleïn, $C_{20}H_{38}N_2O_{15}$, ein Glycosid, das auch in *Achillea millefolium* vorkommt und durch Kochen mit verdünnten Säuren Ammoniak, einen flüchtig aromatisch riechenden Körper und das gewürzhaft schmeckende Achilletin, $C_{11}H_{17}NO_4$, liefert.

Picrotoxin, $C_{12}H_{14}O_5$, ist der giftige Bestandtheil der Kokkelskörner, aus denen man es durch Ausziehen mit Weingeist erhält und durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Es krystallisirt in farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln und schmeckt intensiv bitter und ist äusserst giftig.

Quassiin, $C_{10}H_{12}O_3$, kommt im Quassiaholz vor und bildet feine, farblose, in Weingeist leicht, in Wasser schwieriger lösliche Krystalle von intensiv bitterem Geschmack.

Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$, findet sich im Wurmsamen, dessen wirksamer Bestandtheil es ist. Man erhält es, indem man den Wurmsamen mit Kalkmilch auskocht und aus der Lösung es mit Salzsäure fällt. Es krystallisirt aus Weingeist in flachen,

sechsseitigen Säulen, ist farb- und geruchlos und schmeckt schwach bitter. Dem Sonnenlichte ausgesetzt färbt es sich gelb. Es ist eine schwache Säure; die Natriumverbindung, $2(C_{15}H_{17}NaO_3) + 9H_2O$, bildet wasserhelle, rhombische Tafeln; mit Wasser gekocht zersetzt sich die Verbindung unter Ausscheidung von Santonin.

Turacin ist der Farbstoff der rothen Schwungfedern verschiedener Arten des Turaco oder Bananenfressers und lässt sich daraus durch verdünnte Alkalien ausziehen. Seine Zusammensetzung ist nicht bekannt; von allen in der Natur vorkommenden Farbstoffen ist es dadurch ausgezeichnet, dass es 5·9 Proc. Kupfer enthält, welches sich nicht ohne völlige Zerstörung des Farbstoffes abscheiden lässt. Die Gegenwart des Kupfers lässt sich schon beim Verbrennen der rothen Federn durch die grüne Flammenfärbung erkennen. Die grünen Federn enthalten kein Kupfer.

Pectinstoffe.

In unreifen fleischigen Früchten, in rübenartigen Wurzeln, sowie in anderen Pflanzentheilen kommt ein in Wasser unlöslicher Körper vor, den man Pectose genannt hat, aber für sich im freien Zustande noch nicht kennt. Durch Einwirkung verdünnter Säuren oder durch in den Pflanzen enthaltener Fermente geht die Pectose in andere, theils in Wasser lösliche, theils unlösliche Körper über, welche Pectinstoffe genannt worden sind, da sie mit Wasser eine Gallerte bilden.

Pectin, $(C_4H_6O_4)_x$, ist in den reifen Früchten fertig gebildet; aus dem Safte von Birnen erhält man es, wenn man zu denselben Oxalsäure setzt, um Kalksalze auszufällen, dann die Eiweisskörper durch Tannin niederschlägt und dann Weingeist zusetzt, wodurch es in langen, farblosen Fäden oder als Gallerte niederfällt. Aus weissen Rüben erhält man es, indem man dieselben mit verdünnten Säuren kocht und die filtrirte Lösung mit Weingeist versetzt.

Wird eine Lösung von Pectin längere Zeit gekocht, so verwandelt es sich in Parapectin, das sich von Pectin dadurch unterscheidet, dass es durch eine Bleizuckerlösung gefällt wird.

Kocht man Pectin oder Parapectin mit Säuren, so entsteht Metapectin, welches eine saure Reaction besitzt, in Wasser löslich ist und mit Baryumchlorid eine Fällung erzeugt, wodurch es sich von den vorhergehenden Verbindungen unterscheidet.

Durch ein in den Rüben enthaltenes Ferment, Pectase genannt, wird das Pectin in die wenig lösliche gallertartige Pectosinsäure verwandelt, welche durch längere Einwirkung des Fermentes oder durch Alkalien in Pectinsäure übergeht, eine ebenfalls gallertartige, in Wasser unlösliche Substanz, die längere Zeit mit Wasser gekocht sich auflöst.

Alle Pectinstoffe gehen durch Einwirkung starker Säuren in Metapectinsäure, dieselbe, wie alle ihre Salze, sind in Wasser löslich; aus alkalischen Lösungen der Kupfersalze fällt sie Cuproxid aus. Die Metapectinsäure soll die, indessen noch nicht sicher festgestellte, Formel $C_8H_{10}O_7 + 2H_2O$ haben.

Gallenstoffe.

Die Galle ist ein Gemisch sehr verschiedener Körper, von denen einige auch in anderen Theilen des Organismus vorkommen.

Glycocholsäure, $C_{26}H_{43}NO_6$. Man stellt diese Verbindung am besten aus Ochsengalle dar, indem man zur Trockne eindampft und den Rückstand mit kaltem, absolutem Alkohol auszieht, die Lösung mit Knochenkohle entfärbt und dann Aether zusetzt, welcher eine zähe, pflasterartige Masse ausfällt, welche nach einigen Stunden krystallinisch wird und aus den Natriumsalzen der Glycocholsäure und Taurocholsäure besteht. Man löst sie in Wasser und setzt verdünnte Schwefelsäure zu, wodurch nur die Glycocholsäure gefällt wird; sie ist wenig in Wasser, leichter in Alkohol löslich, reagirt schwach sauer und schmeckt süss; ebenso schmecken die Alkalisalze; sie ist einbasisch. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Färbung auf; setzt man dazu Zucker und erwärmt, so färbt sich die Lösung violett.

Kocht man Glycocholsäure mit verdünnten Säuren oder Alkalien, so nimmt sie Wasser auf und spaltet sich in Glycocoll (Amidoessigsäure) und Cholsäure, $C_{24}H_{40}O_5$, welche schwer in Wasser, leichter in Weingeist löslich ist und in

glänzenden Octaëdern krystallisirt. Durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren geht die Cholsäure in Dyslysin, $C_{24}H_{36}O_3$, über, ein amorpher, neutraler Körper, welcher sich beim Stehen mit weingeistiger Kalilösung wieder in Cholsäure verwandelt.

Taurocholsäure, $C_{26}H_{45}NSO_7$. Dieselbe wird aus frischer Galle gewonnen, die man mit einer Lösung von Bleizucker versetzt, wodurch Glycocholsäure nebst Farbstoffen und Schleim gefällt werden. Das Filtrat wird mit etwas Bleiessig versetzt, wodurch noch etwas Glycocholsäure niedergeschlagen wird, und dann das Bleisalz der Taurocholsäure durch Zusatz von Bleiessig und Ammoniak gefällt.

Am besten erhält man sie aus der Hundegalle, welche keine Glycocholsäure enthält. Sie bildet feine, seideglänzende Nadeln. Mit Wasser auf 100° erhitzt zerfällt sie in Taurin (siehe Seite 240) und in Cholsäure.

Diesen Säuren sehr ähnlich sind die in der Schweinegalle enthaltenen Hyoglycocholsäure, $C_{27}H_{43}NO_5$, und Hyotaurocholsäure, $C_{27}H_{45}NSO_6$, welche beim Kochen mit Alkalien neben Glycocoll und Taurin die der Cholsäure ähnliche Hyocholsäure, $C_{25}H_{40}O_4$, geben.

Chenotaurocholsäure, $C_{27}H_{49}NSO_6$, findet sich in der Gänsegalle und spaltet sich in Taurin und Chenocholsäure, $C_{27}H_{44}O_4$.

Lithofellinsäure, $C_{20}H_{36}O_4$, kommt als Hauptbestandtheil der orientalischen Bezoare, welche wahrscheinlich ein im lebenden Körper einer Antilopenart gebildetes Zersetzungsproduct der Galle sind, vor. Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen, kleinen Prismen und giebt mit Schwefelsäure und Zucker dieselbe Reaction wie die Glycocholsäure.

Cholesterin, $\left.\begin{matrix}C_{26}H_{43}\\H\end{matrix}\right\}O + H_2O$, kommt nicht allein in der Galle vor, wo es sich manchmal in Form von Gallensteinen ausscheidet, sondern findet sich auch im Gehirn, im Eigelb und anderen Theilen des thierischen Körpers, sowie auch in vielen Pflanzen.

Das Cholesterin krystallisirt aus Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen, aus Aetheralkohol in grossen Tafeln. Es ist geschmack- und geruchlos, schmilzt beim Erhitzen, verliert sein Krystallwasser und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren.

Das Cholesterin ist ein einwerthiger Alkohol und bildet mit Säuren zusammengesetzte Aether. Mit concentrirter Salzsäure erhitzt erhält man Cholesterylchlorid, $C_{26}H_{43}Cl$, farblose, nadelförmige Krystalle; erhitzt man es in verschlossenen Röhren mit Benzoësäure auf 200°, so entsteht das Benzoat, $\left.\begin{matrix} C_{26}H_{43} \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O$, kleine Täfelchen, die bei 125° schmelzen.

Mit Salpetersäure oxydirt liefert das Cholesterin neben flüchtigen fetten Säuren auch Cholesterinsäure, $C_8H_{10}O_5$, welche auch aus Glycochollsäure erhalten werden kann. Diese Säure ist eine amorphe, weisse Masse, leicht löslich in Wasser; von ihren Salzen hat man nur das Silbersalz, $C_8H_8Ag_2O_5$, krystallisirt erhalten.

Bilirubin, $C_{16}H_{18}N_2O_3$, findet sich in geringer Menge in der Galle des Menschen und der Fleischfresser und als Calciumsalz in manchen Gallensteinen. Es bildet dunkelrothe Krystalle, ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Aether und Weingeist, leicht in Chloroform. Aether fällt es aus dieser Lösung als orangefarbenes Pulver. Es ist eine schwache Säure und löst sich in Alkalien mit dunkler Orangefarbe. Salze der anderen Metalle fällen aus dieser Lösung dunkelbraune Niederschläge aus.

Vermischt man seine alkalische Lösung mit etwas salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure, so färbt sie sich gelb, dann grün, blau, violett, roth und dann wieder gelb.

Biliverdin, $C_{16}H_{20}N_2O_5$, entsteht aus dem Bilirubin, wenn es in alkalischer Lösung der Luft ausgesetzt wird, welche sich dabei grün färbt und durch Zusatz von Salzsäure das Biliverdin als schön grünen Niederschlag fällt. Aus concentrirter Essigsäure krystallisirt es in grünen, rhombischen Blättchen. Seine Lösung giebt mit Salpetersäure eine ähnliche Reaction wie das Bilirubin.

Bilifuscin, $C_{16}H_{20}N_2O_4$, ist in kleiner Menge in den Gallensteinen enthalten und bildet eine fast schwarze, glänzende, spröde Masse, die sich in Weingeist und Alkalien mit brauner Farbe löst und mit Salpetersäure die Bilirubinreaction giebt.

Biliprasin, $C_{16}H_{22}N_2O_6$, kommt in den Gallensteinen und in der Ochsengalle vor. Es ist im reinen Zustande ein dunkelgrünes, in Wasser unlösliches Pulver, das sich in Wein-

geist mit grüner, in Alkalien mit brauner Farbe löst und mit Salpetersäure die oben erwähnten Färbungen giebt.

Bilihumin ist eine schwarzbraune Substanz, die in allen Gallensteinen enthalten ist und aus allen Gallenfarbstoffen entsteht, wenn sie in alkalischer Lösung der Luft ausgesetzt werden.

Leimgebende Stoffe.

Man versteht unter diesem Namen gewisse Gebilde des thierischen Organismus, welche in Wasser unlöslich sind, aber durch längeres Kochen damit in eine lösliche Modification in Leim übergehen, von dem man mehrere Arten unterscheidet.

Knochenleim bildet sich aus den Knochen, den Sehnen, der Haut, des Bindegewebes und der Fischblase. In reinem Zustand stellt er eine farblose, glasartige Masse dar, welche im kalten Wasser aufquillt und in kochendem sich zu einer dicken klebrigen Flüssigkeit löst, die beim Erkalten als Gallerte erstarrt. Setzt man Salpetersäure zu einer Leimlösung und kocht dieselbe sehr lange, so bleibt sie auch nach dem Erkalten flüssig.

Tannin fällt aus der Leimlösung einen weissen käsigen Niederschlag, die eine Verbindung von Leim und Tannin ist. Aehnliche Verbindungen geben die leimgebenden Gewebe; bringt man ein Stück Haut in eine Tanninlösung, so wird derselben der Tannin entzogen und die Haut in Leder verwandelt.

Kocht man Leim mit verdünnter Schwefelsäure, so bilden sich Glycocoll, Leucin und andere noch nicht bekannte Körper. Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure liefert der Leim flüchtige fette Säuren, Benzoësäure und deren Aldehyde.

Bei der trocknen Destillation liefert der Leim eine sehr grosse Anzahl von Producten, darunter Ammoniumsulfid, Ammoniumcarbonat, Ammoniumcyanid, Aminbasen, Pyridinbasen und Pyrrol.

Die Formel des Leims ist unbekannt; sein Moleculargewicht ist jedenfalls sehr gross. Seine Zusammensetzung ist folgende:

C	=	49·3
H	=	6·6
N	=	18·3
O	=	25·8

Ausserdem enthält er gewöhnlich eine kleine Menge Schwefel.

Knorpelleim oder Chondrin wird durch Kochen der jungen, noch weichen Knochen und der eigentlichen, nicht verhärtenden, Knorpeln erhalten. Er hat grosse Aehnlichkeit mit dem Knochenleim, von der er sich dadurch unterscheidet, dass er aus seiner Lösung durch Zusatz von wenig Säure gefällt wird und ein Ueberschuss davon den Niederschlag wieder löst. Mit Salzsäure gekocht liefert er neben anderen Producten einen gährungsfähigen Zucker. Seine Zusammensetzung ist:

C	=	50·0
H	=	6·6
N	=	14·4
O	=	29·0

Eiweisskörper und verwandte Substanzen.

Eiweisskörper oder Proteïnsubstanzen nennt man eine Anzahl eigenthümlicher Verbindungen, welche sehr wichtige und wesentliche Bestandtheile des Thierkörpers bilden und auch im Pflanzenreich sehr verbreitet und namentlich in den Samen enthalten sind. Die Constitution dieser Verbindungen, die jedenfalls ein sehr hohes Moleculargewicht haben, liegt noch ganz in Dunkel gehüllt, da sie der Untersuchung grosse Schwierigkeiten in den Weg stellen; sie sind (mit einer Ausnahme) nicht krystallisirbar, nicht flüchtig und gehen nur schwierig Verbindungen in bestimmten Verhältnissen ein. Sie enthalten alle Kohlenstoff (52 bis 54 Proc.), Wasserstoff (gegen 7 Proc.), Stickstoff (13 bis 16 Proc.), Sauerstoff (21 bis 26 Proc.) und Schwefel (1 bis 1·6 Proc.).

Beim Erhitzen verbrennen sie mit Horngeruch und hinterlassen etwas Asche, die hauptsächlich aus Calciumphosphat besteht.

Die meisten sind in zwei Modificationen bekannt, einer löslichen und einer unlöslichen. Die lösliche Modification

bildet im reinen Zustande eine dem arabischen Gummi ähnliche gelbliche Masse. Die unlösliche Modification scheidet sich aus der Lösung in weissen amorphen Flocken aus, die ebenfalls zu einer gummiartigen Masse eintrocknen.

Sie sind alle löslich in Eisessig und concentrirter Phosphorsäurelösung; die schwach essigsaure Lösung wird von Kaliumferrocyanid, Kaliumferridcyanid und Kaliumplatincyanid gefällt. In den ätzenden Alkalien lösen sie sich beim Erwärmen unter Bildung von alkalischen Sulfiden. Concentrirte Salzsäure löst sie ebenfalls; beim Kochen unter Luftzutritt färbt sich die Lösung blau oder violett. Erwärmt man sie mit einer Mercuronitratlösung, die etwas salpetrige Säure enthält, so tritt eine schön rothe Färbung ein. Mit Zuckerlösung und concentrirter Schwefelsäure übergossen färben sie sich roth; bei Luftzutritt geht die Färbung in tiefviolett über.

Im feuchten Zustand der Luft ausgesetzt gehen sie bald in Fäulniss über, wobei Ammoniak, Ammoniumsulfid, Kohlendioxid, flüchtige fette Säuren, Milchsäure, Amine und Leucin und Tyrosin entstehen. Beide letztere Verbindungen entstehen auch, wenn man die Eiweisskörper mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit kocht.

Mit Chromsäurelösung oxydirt liefern sie flüchtige fette Säuren und deren Nitrile, sowie Benzoësäure und Benzaldehyd.

Erhitzt man sie mit Brom und Wasser unter Druck, so entstehen Kohlendioxid, Bromoform, Bromessigsäure, Oxalsäure, Asparaginsäure, Leucin, Leucimid, Bromanil und Tribromamidobenzoësäure.

Albumin. Von denselben unterscheidet man drei Arten.

Das Serum- oder Blutalbumin findet sich im Blutserum der Wirbelthiere, im Chylus der Lymphe und anderen thierischen Flüssigkeiten, sowie auch in kleiner Menge in der Milch; im Harn tritt es bei Nierenkrankheiten auf. Aus dem Blutserum erhält man es, indem man dasselbe mit viel Wasser verdünnt, dann vorsichtig Essigsäure zusetzt, um andere Proteïnkörper zu fällen, und die filtrirte Flüssigkeit bei einer nicht 40⁰ übersteigenden Temperatur verdunstet. Die so erhaltene gummiartige Masse löst sich klar in Wasser auf; erwärmt man die Lösung auf 72⁰, so coagulirt das Albumin, indem es in seine unlösliche Form übergeht. Durch Anwesenheit von Säuren und Salzen wird die Coagulationstemperatur erhöht, durch

Alkalien erniedrigt. Chlorwasserstoffsäure fällt die Lösung des Serumalbumins; der Niederschlag löst sich leicht in einem Ueberschusse der Säure auf.

Dem Serumalbumin sehr ähnlich ist das Eialbumin aus dem Eiweiss; dasselbe wird ebenfalls durch Salzsäure gefällt, der Niederschlag löst sich aber nur schwierig in überschüssiger Säure auf. Beide Albumine sind optisch activ und linksdrehend; die Drehkraft des Eialbumins ist schwächer als die des Serumalbumins.

Das Pflanzenalbumin, das in den meisten Pflanzensäften vorkommt, ist noch wenig untersucht; es scheidet sich beim Erhitzen seiner Lösung ebenfalls im geronnenen Zustande aus.

Caseïn ist in der Milch und dem Eidotter enthalten. Man erhält es aus der abgerahmten Milch durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure; der käsige Niederschlag, eine Verbindung von Schwefelsäure mit Caseïn, wird mit Bleiweiss und Wasser digerirt, die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach dem Filtriren bei niederer Temperatur verdunstet. Das Caseïn ist in reinem Wasser unlöslich, löst sich aber, wenn dasselbe eine Spur Alkali oder Salzsäure enthält. Aus seiner Lösung fällen Säuren nicht unlösliches Caseïn, sondern Verbindungen desselben mit der Säure. Eine Caseïnlösung coagulirt nicht beim Erhitzen, aber auf Zusatz der Schleimhaut des Kalbsmagens (Lab).

Legumin oder Pflanzencaseïn kommt in vielen Samen, namentlich Hülsenfrüchten vor. Um es darzustellen weicht man Bohnen oder Erbsen in warmem Wasser auf, zerreibt sie zu einem Brei, den man mit Wasser verdünnt durch ein Sieb presst. Durch längeres Stehen setzt sich Stärkmehl ab; aus der überstehenden klaren Flüssigkeit fällt man mit Essigsäure das Legumin aus; es hat ähnliche Eigenschaften wie das Caseïn.

Blutfibrin ist in Lösung im Blut enthalten, scheidet sich aber in der unlöslichen Form aus, sobald das Blut den Organismus verlässt, und bildet zusammen mit den Blutkörperchen den Blutkuchen. Lässt man Blut aus den Adern unmittelbar in eine concentrirte Lösung von Glaubersalz fliessen, so gerinnt das Fibrin nicht; giesst man die Lösung von den Blutkörperchen ab und sättigt sie dann mit Kochsalz, so scheidet sich das Fibrin aus.

Muskelfibrin, Myosin, erhält man, indem man fein zerhacktes Fleisch mit Wasser auswäscht und den Rückstand mit einer nicht über 10 Procent haltigen Kochsalzlösung behandelt, wodurch man eine schleimige Lösung von Myosin erhält. Dasselbe ist sowohl in reinem Wasser, als in concentrirter Kochsalzlösung unlöslich, aber löslich in verdünnter.

Durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure geht das Myosin in Syntonin über, welches auch aus allen anderen Eiweisskörpern durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure entsteht. Aus den so erhaltenen Lösungen fällt Wasser eine Verbindung von Syntonin mit Salzsäure, die man durch verdünnte Sodalösung zersetzt. Das Syntonin ist unlöslich in Wasser aber löslich in Säuren und den Alkalicarbonaten.

Dem Myosin ähnliche, vielleicht damit identische Körper finden sich im Eidotter und in der Krystalllinse.

Pflanzenfibrin kommt im coagulirten Zustande in Samen, namentlich in den Getreidesamen vor. Zu seiner Darstellung bindet man Weizenmehlteig in ein Tuch und knetet, um das Stärkmehl zu entfernen, unter Wasser aus. Die zurückbleibende zähe Masse, Kleber genannt, ist ein Gemisch; Alkohol zieht daraus das zähe, stickstoffhaltige Glutin (Pflanzenleim) aus. Behandelt man den Rückstand mit Aether, um Fette zu entfernen, so bleibt das Pflanzenfibrin zurück als weiche, elastische Masse, die in sehr verdünnten Alkalien und Säuren löslich ist und aus diesen Lösungen durch Salze gefällt wird.

Wird der oben erwähnte Pflanzenleim mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entsteht Glutaminsäure, $C_5H_9NO_4$, Leucin und Tyrosin.

Die Glutaminsäure bildet farblose, in Wasser lösliche Krystalle; sie ist homolog mit Asparaginsäure und wird durch salpetrige Säure in die der Aepfelsäure homologe Säure $C_5H_8O_5$ verwandelt.

Beim Keimen der Getreidekörner bildet sich aus den darin enthaltenen Proteïnstoffen die Diastase; dieselbe ist in Wasser löslich, die Lösung gerinnt nicht beim Erhitzen; Alkohol fällt die unreine Verbindung in farblosen Flocken. Dieselbe ist dadurch ausgezeichnet, dass 1 Theil derselben 100 000 Theile Stärkmehl in Dextrin überführen kann. Ihre Zusammensetzung ist nicht ermittelt, da man sie bis jetzt nicht im reinen Zustande kennt.

Emulsin. Dieses specifische Ferment der bitteren Mandeln kommt auch in den süssen vor und lässt sich daraus gewinnen, indem man den nach Auspressen des fetten Oeles erhaltenen Rückstand pulvert und mit kaltem Wasser auszieht. Die Lösung wird mit Essigsäure versetzt um Legumin zu fällen und dann mit Weingeist gemischt um das Emulsin abzuscheiden. Dasselbe bildet nach dem Trocknen eine weisse, zerreibliche Masse, welche gegen 30 Proc. Calciumphosphat enthält.

Die Lösung des Emulsins hat im hohen Grade die Eigenschaft, das Amygdalin in Zucker, Blausäure und Benzaldehyd zu spalten und die Zerlegung von Salicin in Zucker und Saligenin zu bewirken. Durch Kochen verliert die Lösung diese Eigenschaft; sie zersetzt sich von selbst nach einigen Tagen unter Bildung von Milchsäure.

Die Zusammensetzung des Emulsins ist verschieden von der der Eiweisskörper und ergiebt sich nach Abzug der Asche wie folgt:

C	=	42·9
H	=	7·1
N	=	11·5
O	=	37·3
S	=	1·2
		100·0

Hämaglobin ist Hauptbestandtheil der rothen Blutkörperchen, lässt sich daraus mit Wasser ausziehen; auf Zusatz von Weingeist scheidet sich das Hämaglobin aus der wässerigen Lösung allmählich in kleinen rhombischen Krystallen ab, die über Schwefelsäure bei einer 0^0 nicht übersteigenden Temperatur getrocknet ein ziegelrothes Pulver bilden.

Das Hämaglobin geht mit Gasen eigenthümliche lose Verbindungen ein; an der Luft absorbirt es Sauerstoff, wodurch es sich heller roth färbt; im Vacuum oder beim Erhitzen entweicht der Sauerstoff. Auf dieser Sauerstoffabsorption beruht der Unterschied der Farbe zwischen arteriellem und venösem Blut. Leitet man durch eine Lösung von sauerstoffhaltigem Hämaglobin Kohlenoxid, so entweicht der Sauerstoff und das Kohlenoxid tritt an seine Stelle; leitet man dann Stickoxid durch, so wird das Kohlenoxid ausgetrieben und das Stickoxid

verbindet sich mit dem Hämaglobin. Auch mit Acetylen und Cyanwasserstoff geht es Verbindungen ein.

Weisses Licht, das durch eine sauerstoffhaltige Hämaglobinlösung oder durch arterielles Blut gegangen ist, erzeugt ein Spectrum, das zwei zwischen D und E liegende Absorptionsbänder zeigt. Sättigt man die Lösung mit Kohlendioxid, so verschwinden die zwei Streifen und es tritt ein einzelner zwischen C und D liegender auf; schüttelt man nun mit Luft, so erscheinen die zwei ersten Streifen wieder.

Das Hämaglobin ist eisenhaltig und besteht in 100 Theilen aus:

C	=	54·2
H	=	7·2
N	=	16·0
Fe	=	0·4
O	=	21·5
S	=	0·7
		100·0

Durch Säuren und Alkalien wird das sauerstoffhaltige Hämaglobin zersetzt unter Bildung von Eiweissstoffen und Hämatin, $C_{34}H_{36}N_4FeO_5$, eine amorphe, blauschwarz metallisch glänzende Masse, welche in Wasser und Weingeist unlöslich ist. Es ist löslich in Alkalien und wird in dieser Lösung selbst beim Sieden nicht zersetzt; ebenso wenig wirken Säuren darauf ein, mit Ausnahme von concentrirter Schwefelsäure, welche es löst und ihm das Eisen entzieht. Setzt man Wasser zu dieser Lösung, so fällt der dem Hämatin sehr ähnliche Körper $C_{34}H_{36}N_4O_6$ aus.

Erwärmt man Hämaglobin mit Eisessig und Kochsalz, so entsteht Hämin, das rhombische Blättchen bildet, welche im durchfallenden Lichte braunroth und im auffallenden blauroth erscheinen. Durch Alkalien wird diese Verbindung zersetzt, unter Abspaltung von Salzsäure und Bildung von Hämatin.

Man benutzt diese Bildung der Häminkrystalle als Reaction zum Nachweis von Blutflecken.

Horngewebe.

Die Epidermis, die Nägel, Krallen, Klauen, Hufe, Hörner, das Fischbein, die Wolle, die Federn, das Schildplatt und andere ähnliche Gebilde bestehen der Hauptsache nach aus einer stickstoff- und schwefelhaltigen Substanz, welche sich in Kalilauge unter Bildung von Kaliumsulfid und Ammoniak löst; Säuren fallen aus dieser Lösung gallertartige Flocken.

Durch Schwefelsäure werden die Horngewebe gelb gefärbt; mit verdünnter Schwefelsäure gekocht liefern sie Leucin und Tyrosin. Die Zusammensetzung dieser Stoffe ist der der Albuminkörper ähnlich; sie enthalten aber meist viel mehr Schwefel, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Schwefelgehalt in Proc.
Menschenhaare	4—5
Schafwolle	2—3·5
Menschennägel	2·8
Epidermis	0·74
Pferdehufe	4·2
Fischbein	3·5
Schildplatt	2

Seide.

Die rohe Seide lässt sich durch anhaltendes Kochen mit Wasser am besten unter Druck in zwei Theile zerlegen, in Fibroïn und Sericin.

Fibroïn, $C_{15}H_{23}N_5O_6$, beträgt ungefähr 66 Proc. der Seide und bleibt nach dem Kochen als hellglänzende, seidenartige Masse zurück; es ist unlöslich in Wasser, löslich in concentrirten Säuren und Alkalien und in einer Lösung von Cuprammoniumsulfat. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht liefert es Glycocoll, Leucin und Tyrosin.

S e r i c i n oder S e i d e n l e i m, $C_{15}H_{25}N_5O_8$, ist in kochendem Wasser löslich; beim Erkalten gesteht die Lösung zu einer Gallerte. Weingeist fällt es aus seiner Lösung; nach dem Trocknen bildet es ein farbloses Pulver, das mit Wasser aufquillt.

Mit Schwefelsäure gekocht liefert es wenig Leucin und Tyrosin und S e r i n oder Amidoglycerinsäure.

ALPHABETISCHES REGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I. J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

Berichtigungen.

S. 30, Zeile 9 von oben statt 110° muss es heissen 15·5°.
S. 31, Zeile 17 von oben statt 59·5° muss es heissen 59·5 CC.
S. 35, Zeile 9 und 10 von unten statt 20 muss es sein 20·2 und Zeile 5 von unten statt 0·62 muss es heissen 62·0.
S. 37. In der dritten Gleichung von oben statt 197·1 muss es heissen 197·2.
S. 52, Zeile 22 von oben statt $C_2H_3.OH$ muss es heissen $C_2H_3O.OH$.
S. 52, Zeile 25 von oben statt C_2H_6 muss es heissen C_6H_6.
S. 54, Zeile 17 von oben statt $6 \times 1 . 3 + 6$ muss es heissen $6 \times 1 . 3 + 3$.
S. 54, Zeile 11 von oben *d* statt *α*.
S. 56, Zeile 6 von unten moleculares statt atomistisches.
S. 60, Zeile 7 von oben 52·1 statt 52·4.
S. 60, Zeile 11 von oben statt 131—123 muss es heissen 131—132.
S. 65, Zeile 18 von oben $\begin{matrix} Fe\equiv Cl_3 \\ | \\ Fe\equiv Cl_3 \end{matrix}$ statt $\begin{matrix} Fe{=}Cl_3 \\ | \\ Fe\equiv Cl_3 \end{matrix}$.
S. 65, Zeile 6 von unten $-Fe\begin{matrix} /\!\!/ C_3N_3H \\ \backslash C_3N_3H_2 \end{matrix}$ statt $-Fe\begin{matrix} /\!\!/ C_3N_3H \\ \backslash C_3N_3H \end{matrix}$.
S. 66, Zeile 3 von oben 4 statt 2—3.
S. 67, Zeile 7 von unten statt H_2O muss es heissen $2\,H_2O$.
S. 67, Zeile 11 von unten Ameisensäure und Ammoniak statt Ameisensäure-Ammoniak.
S. 68, Zeile 6 von oben 6·3 statt 63.
S. 72, Zeile 3 von unten statt $6\,KCl_6$ muss es heissen $6\,KCl$.
S. 85, Zeile 18 von oben statt Ammoniumcarbonat muss es heissen Ammoniumcarbamat.
S. 120, Zeile 4 von oben statt sie muss es heissen er.
S. 132, Zeile 1 von unten statt CO_2 muss es heissen $2\,CO_2$.

Berichtigungen.

S. 133, Zeile 14 von unten statt Kohlendioxid muss es heissen Kohlenoxid.

S. 149, Zeile 14 von unten statt Aethylcarbonylamid muss es heissen Aethylcarbonylamin.

S. 152, Zeile 19 von unten statt Stickstoffalkohol muss es heissen Stickstoff und Alkohol.

S. 180, Zeile 9 von oben statt ätherische, riechende muss es heissen ätherisch riechende.

S. 192, Zeile 16 von oben statt Mesiytlen muss es heissen Mesitylen.

S. 260, Zeile 1 von oben statt Monobrompropylen muss es heissen Monochlorpropylen.

S. 274, Zeile 9 von oben statt Succimid muss es heissen Succinimid.

S. 318, Zeile 5 und 9 von oben statt β-Propionsäure muss es heissen β-Jodpropionsäure.

S. 335, Zeile 2 von unten statt Hexylen muss es heissen Hexoylen.

Versicherung
Schlesische Gesellschaft

